

油脂化学

丙醛 + 正己醛含量评价 DHA/ARA 粉末油脂 氧化情况的可行性研究

王 勇¹, 黄昭先², 李晓龙², 黄健花³, 王兴国³, 金青哲³

(1. 中粮东海粮油工业(张家港)有限公司, 江苏 张家港 215634; 2. 中粮营养健康研究院, 北京 102209;
3. 江南大学 食品学院, 食品科学与技术国家重点实验室, 食品安全与营养协同创新中心, 江苏 无锡 214122)

摘要:采集了 DHA 粉末油脂、ARA 粉末油脂和 ALA 粉末油脂样本 110 个, 样本涵盖了新鲜、临近货架期、超过货架期的样品, 测定其过氧化值、茴香胺值、全氧化值、丙醛和正己醛含量, 并将丙醛 + 正己醛含量与过氧化值、茴香胺值、全氧化值进行了相关性分析。Pearson 相关性分析表明, 丙醛 + 正己醛含量与过氧化值、茴香胺值、全氧化值在 $P < 0.01$ 水平呈极显著相关, 相关性系数分别为 0.663、0.869 和 0.846; 非线性拟合结果表明, 丙醛 + 正己醛含量与过氧化值、茴香胺值、全氧化值回归方程的相关系数分别为 0.726 4、0.989 0 和 0.978 4; 测定 DHA/ARA 粉末油脂的挥发性丙醛 + 正己醛含量, 将其作为特征指标可以简便、准确地表征粉末油脂的氧化情况, 尤其是后期氧化情况。
关键词:DHA/ARA 粉末油脂; 氧化; 丙醛 + 正己醛含量; 评价

中图分类号: TS201.2; TQ646 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)08-0029-03

Feasibility of using propanal + hexanal content to evaluate oxidation of DHA/ARA oil powder

WANG Yong¹, HUANG Zhaoxian², LI Xiaolong², HUANG Jianhua³,
WANG Xingguo³, JIN Qingzhe³

(1. COFCO Eastocean Oils & Grains Industries(Zhangjiagang) Co., Ltd., Zhangjiagang 215634, Jiangsu, China;
2. COFCO Nutrition & Health Research Institute, Beijing 102209, China; 3. Collaborative Innovation
Center of Food Safety and Quality Control in Jiangsu Province, State Key Laboratory of Food
Science and Technology, School of Food Science and Technology, Jiangnan
University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: 110 fresh, near shelf life and outdated DHA, ARA and ALA oil powder samples were collected. The peroxide values (POVs), *p*-anisidine values (PAVs), total oxidation values, propanal and hexanal contents were detected. And the correlation analysis was used to evaluate the relationship between the propanal + hexanal content and the POVs, the PAVs, and the total oxidation values. Pearson correlation analysis showed that the correlation was statistically and extremely significant ($P < 0.01$). And the correlation coefficients between the propanal + hexanal content and the POVs, the PAVs, the total oxidation values were 0.663, 0.869 and 0.846, respectively. Nonlinear fitting results showed that the changes of propanal + hexanal content with the POVs, the PAVs and the total oxidation were simulated, and the corresponding correlation coefficients were 0.726 4, 0.989 0 and 0.978 4. It was feasible and convenient

收稿日期: 2017-09-12; 修回日期: 2017-10-11

作者简介: 王 勇 (1979), 男, 工程师, 硕士研究生, 研究方向为油脂深加工 (E-mail) yongwang@cofco.com。

通信作者: 黄健花 (1980), 女, 教授, 硕士生导师 (E-mail) huangjianhua1124@126.com。

to evaluate the oxidation level of oil powder by detecting the propanal + hexanal content, especially in the later period of oxidation.

Key words: DHA/ARA oil powder; oxidation; propanal + hexanal content; evaluation

DHA(二十二碳六烯酸)和ARA(花生四烯酸)为多不饱和脂肪酸,易氧化。为提高其存储稳定性,常利用微胶囊技术包埋以粉末油脂的形式存在^[1-2]。目前,用于评价粉末油脂氧化稳定性的主要指标为其油脂的过氧化值、茴香胺值和全氧化值^[3],需对样品进行破壁提油处理,再分别进行测定。测定过程操作烦琐、耗时。因此,有必要研究建立一种简便、有效的粉末油脂氧化情况的评价方法。

油脂氧化后期常会形成小分子的二级氧化产物,如丙醛、戊醛、正己醛、庚醛等^[4-6],此类物质常易挥发。挥发性物质的检测可采用顶空气相色谱技术^[7],该技术用于粉末油脂的检测无需对样品进行破壁提油处理就可直接进行,操作简便。我们前期研究监测了5个DHA/ARA粉末油脂在烘箱加速氧化过程中的挥发性物质变化,发现丙醛、正己醛为其主要的挥发性氧化产物,其含量随氧化时间的推移而增加^[8]。为进一步评估丙醛+正己醛含量作为粉末油脂氧化稳定性评价指标的可行性,本文采集了不同氧化程度的DHA粉末油脂、ARA粉末油脂和ALA粉末油脂样本110个,测定了其丙醛+正己醛含量以及常规指标过氧化值、茴香胺值、全氧化值,分析样本丙醛+正己醛含量与其各常规指标的相关性,为建立检测简便、准确有效的粉末油脂评价指标提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

DHA粉末油脂、ARA粉末油脂、ALA粉末油脂均为市售规格(产品水分含量<5%,总含油量20%~40%),由广州润科生物科技有限公司、嘉必优生物工程(武汉)有限公司、湖北福星生物科技有限公司、菏泽尧舜牡丹生物科技有限公司提供;丙醛、己醛标准品,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;其他试剂均为分析纯。

Sigma 3-16L台式离心机,AL204-ICMettler Toledo电子分析天平,恒温水浴锅,Shimadzu UV 2450紫外分光光度计,Shimadzu顶空气相色谱仪。

1.2 实验方法

1.2.1 过氧化值、茴香胺值、全氧化值的测定

提油后进行过氧化值和茴香胺值的测定。详细检测方法参考文献^[8]。全氧化值按如下公式计算:全氧化值=4×过氧化值+茴香胺值。

1.2.2 顶空气相色谱检测丙醛+正己醛含量

外标法,分别测定并计算粉末油脂中丙醛+正己醛含量;进一步根据各样品的含油量,计算得到各样本的油中所含有的丙醛+正己醛含量。详细检测方法参考文献^[8]。

2 结果与分析

2.1 粉末油脂的过氧化值、茴香胺值和全氧化值

所采集的110个样本包括55个DHA粉末油脂、45个ARA粉末油脂和10个ALA粉末油脂。为有效评估,所采集样本涵盖了新鲜、临近货架期、超过货架期的样品。所有样本的过氧化值、茴香胺值如图1所示。从图1可以看出,所采集样本的过氧化值、茴香胺值的指标数值总体分布较宽,基本可以覆盖此类产品通常情况下相应指标的数值。90个样本的过氧化值低于3 meq/kg,12个样本的过氧化值超过5.0 meq/kg,过氧化值最大为12.15 meq/kg;83个样本的茴香胺值小于10,9个样本的茴香胺值超过20,茴香胺值最大为50.02。通过过氧化值与茴香胺值计算得到67个样本的全氧化值小于10,17个样本的全氧化值超过20,最大的为73.86。

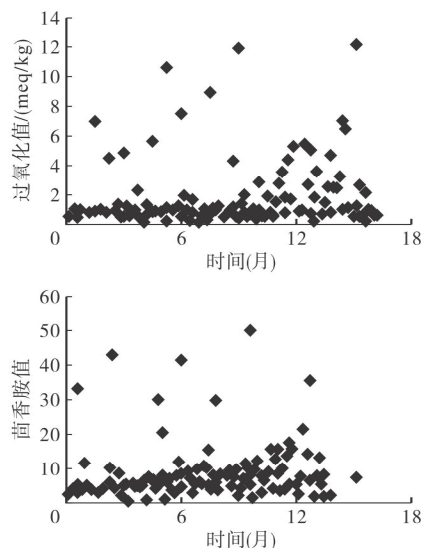


图1 粉末油脂的过氧化值和茴香胺值

2.2 粉末油脂的丙醛+正己醛含量

所采集的110个样本的丙醛+正己醛含量大多小于2 μg/g,占所测定样本的63.64%,最低的仅为0.78 μg/g;仅8个样本的丙醛+正己醛含量超过20 μg/g,含量最高的达202.63 μg/g,所测样本丙醛+正己醛含量的分布情况如表1所示。

表1 粉末油脂丙醛+正己醛含量的分布情况

丙醛+正己醛含量/(μg/g)	<1	1~2	2~5	5~20	>20
样本数(个)	43	27	16	16	8

2.3 丙醛+正己醛含量与过氧化值、茴香胺值、全氧化值的相关性(见表2)

从表2可以看出,经双侧 Pearson 相关性检验,

丙醛 + 正己醛含量与过氧化值、茴香胺值和全氧化值均存在极显著的正相关关系 ($P < 0.01$), 相关性系数分别为 0.663、0.869 和 0.846。

表 2 粉末油脂丙醛 + 正己醛含量与过氧化值、茴香胺值、全氧化值的 Pearson 相关性分析

项目	丙醛 + 正己醛含量
过氧化值	0.663 **
茴香胺值	0.869 **
全氧化值	0.846 **

注: ** 表示 $P < 0.01$ 水平极显著相关。

经非线性拟合, 得到丙醛 + 正己醛含量分别与过氧化值、茴香胺值、全氧化值最佳拟合曲线和回归方程, 结果如图 2 和表 3 所示。

由表 3 可知, 丙醛 + 正己醛含量与茴香胺值、全氧化值的回归方程均为四次多项式, 相关系数分别为 0.989 0 和 0.978 4, 丙醛 + 正己醛含量与过氧化值回归方程的相关系数为 0.726 4, 再次证实粉末油脂的丙醛 + 正己醛含量与过氧化值具有较好的相关性, 与茴香胺值、全氧化值存在显著相关。经顶空气相色谱分析得到, 富含多不饱和脂肪酸 DHA/ARA 粉末油脂的丙醛 + 正己醛含量可作为评价粉末油脂氧化情况, 尤其是后期氧化情况的有效评价指标。

表 3 丙醛 + 正己醛含量与过氧化值、茴香胺值、全氧化值拟合的回归方程及 R^2

项目	回归方程	R^2
过氧化值	$y = 0.633 5e^{0.482 2x}$	0.726 4
茴香胺值	$y = 0.000 075 86x^4 - 0.004 855 98x^3 + 0.152 705 47x^2 - 0.964 316 29x + 2.428 543 58$	0.989 0
全氧化值	$y = 0.000 004 22x^4 + 0.001 165 09x^3 - 0.033 792 82x^2 + 0.653 577 14x - 1.812 348 77$	0.978 4

3 结论

110 个 DHA、ARA 和 ALA 粉末油脂样本的丙醛 + 正己醛含量与过氧化值、茴香胺值、全氧化值的 Pearson 相关性分析表明, 丙醛 + 正己醛含量与过氧化值、茴香胺值、全氧化值在 $P < 0.01$ 水平呈极显著相关。非线性拟合结果表明, 丙醛 + 正己醛含量与茴香胺值、全氧化值的回归方程均为四次多项式, 丙醛 + 正己醛含量与过氧化值具有较好的相关性, 与茴香胺值、全氧化值存在显著相关。利用顶空气相色谱法测定 DHA/ARA 粉末油脂的挥发性丙醛 + 正己醛含量, 将其作为特征指标可以简便、准确地表征粉末油脂的氧化情况尤其是后期氧化情况。

参考文献:

[1] 朱敏, 余龙江, 吴元喜. 二十二碳六烯酸和花生四烯酸在婴儿配方奶粉中的应用[J]. 中国乳品工业, 2002, 30(4): 22-25.
[2] 何平. AA 和 DHA 在婴儿配方奶粉中的应用研究[J]. 食

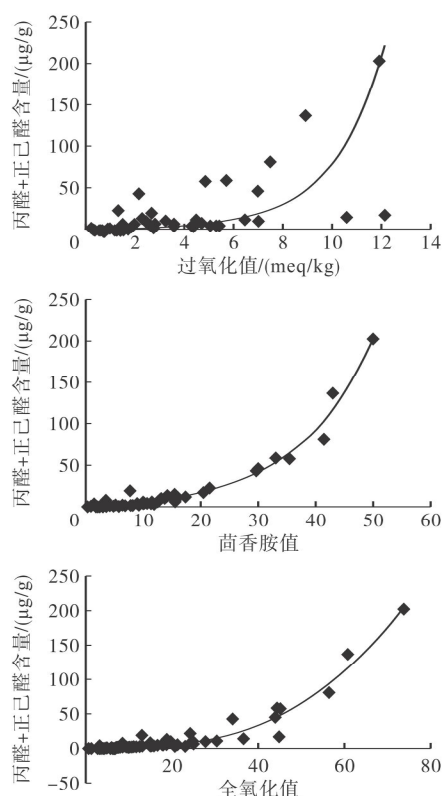


图 2 丙醛 + 正己醛含量与过氧化值、茴香胺值、全氧化值的拟合曲线

品工业科技, 2004, 25(1): 126-127.

- [3] 吴姣, 郑为完, 周德红, 等. 粉末油脂过氧化值测定方法的研究[J]. 中国油脂, 2006, 31(7): 54-56.
[4] ANWAR S H, KUNZ B. The influence of drying methods on the stabilization of fish oil microcapsules: comparison of spray granulation, spray drying, and freeze drying [J]. J Food Eng, 2011, 105(2): 367-378.
[5] CARNEIRO H C F, TONON R V, GROSSO C R F, et al. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials[J]. J Food Eng, 2013, 115(4): 443-451.
[6] ZHU S, LI Y, LI Z, et al. Lipase-catalyzed synthesis of acetylated EGCG and antioxidant properties of the acetylated derivatives[J]. Food Res Int, 2014, 56(56): 279-286.
[7] BRUNTON N P, CRONIN D A, MONAHAN F J, et al. A comparison of solid-phase microextraction (SPME) fibres for measurement of hexanal and pentanal in cooked turkey [J]. Food Chem, 2000, 68(3): 339-345.
[8] 李晓龙, 阴英超, 黄健花, 等. DHA/AA 粉末油脂氧化稳定性与特定挥发性氧化产物的比较分析研究[J]. 中国油脂, 2016, 41(8): 37-40.