

# 磷脂酰乙醇胺-还原糖美拉德产物的制备及抗氧化活性研究

李可瑶<sup>1,2</sup>, 杜玥<sup>1,2</sup>, 熊倩<sup>1,2</sup>, 张宁<sup>1,2</sup>, 蔡子哲<sup>1,2</sup>, 汪勇<sup>1,2</sup>

(1. 暨南大学理工学院, 食品科学与工程系, 广州 510632; 2. 广东省油料生物炼制与营养安全国际联合研究中心, 广州 510632)

**摘要:**为研究亚麻籽炒籽过程中形成的美拉德产物(MRPs)以及提高低温压榨亚麻籽油的氧化稳定性,将3种还原糖(葡萄糖、果糖和木糖)与磷脂酰乙醇胺(PE)进行模拟反应,探究反应温度、反应时间和底物物质的量比对MRPs抗氧化活性的影响,利用质谱分析MRPs的主要成分,并考察MRPs对低温压榨亚麻籽油氧化稳定性和醛类化合物形成的影响。结果表明:PE-木糖体系的MRPs具有最高的体外抗氧化能力,其最适反应条件为PE与木糖物质的量比1:1、反应温度160℃、反应时间60 min,在该条件下MRPs(2 mg/mL)DPPH自由基清除率达79.57%,铁离子还原抗氧化能力(FRAP)为43.65 μmol/g,铁离子螯合能力为13.34%;通过质谱分析发现由一分子木糖和一分子PE反应形成的PE-吡咯-2-甲醛为MRPs中的主要成分;在190℃加速氧化实验中,PE-木糖体系的MRPs对低温压榨亚麻籽油过氧化值和p-茴香胺值的生长表现出与TBHQ相似的抑制作用,同时核磁共振氢谱分析结果表明MRPs可以减缓单烯醛和二烯醛的生成。综上,MRPs可以有效提高油脂的氧化稳定性。

**关键词:**磷脂酰乙醇胺;还原糖;美拉德反应;抗氧化活性;脂质氧化;核磁共振氢谱

中图分类号:TQ644.2;TS222+.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)04-0065-08

## Preparation and antioxidant activity of Maillard reaction products derived from reducing sugar-phosphatidylethanolamine

LI Keyao<sup>1,2</sup>, DU Yue<sup>1,2</sup>, XIONG Qian<sup>1,2</sup>, ZHANG Ning<sup>1,2</sup>,  
CAI Zizhe<sup>1,2</sup>, WANG Yong<sup>1,2</sup>

(1. Department of Food Science and Engineering, College of Physics & Optoelectronic Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Guangdong Joint International Research Centre of Oilseed Biorefinery, Nutrition and Safety, Guangzhou 510632, China)

**Abstract:** In order to study the formation of Maillard reaction products (MRPs) during flaxseed frying and improve the oxidative stability of cold-pressed flaxseed oil, three reducing sugars (glucose, fructose and xylose) were simulated to react with phosphatidylethanolamine (PE), and the effects of reaction temperature, reaction time and molar ratio of substrate on the antioxidant activity of MRPs were investigated. The main components of the MRPs were analyzed by mass spectrometry, and the effects of the MRPs on the oxidative stability and formation of aldehydes of cold-pressed flaxseed oil were investigated. The results showed that the MRPs of PE-xylose system had the highest *in vitro* antioxidant capacity, and its optimal reaction conditions were molar ratio of xylose to PE 1:1, reaction temperature

160℃, and reaction time 60 min. The DPPH radical scavenging rate of the MRPs (2 mg/mL) prepared under the optimal conditions reached 79.57%, the ferric reducing antioxidant capacity (FRAP) was 43.65 μmol/g, and the chelating capacity of iron ions was 13.34%; the PE-

收稿日期:2022-12-09;修回日期:2023-12-06

基金项目:国家自然科学基金项目(31901603,31920103012)

作者简介:李可瑶(1998),女,在读硕士,研究方向为油脂加工与营养(E-mail)lky4444@stu2020.jnu.edu.cn。

通信作者:蔡子哲,副研究员,博士(E-mail)caizz@jnu.edu.cn。

pyrrole-2-carbaldehyde formed by the reaction of one molecule of xylose and one molecule of PE was found to be the main component in the MRPs by mass spectrometry analysis. In the accelerated oxidation experiment at 190 °C, the MRPs of PE-xylose system showed similar inhibitory effects to TBHQ on the increase of peroxide value and *p*-anisidine value of cold-pressed flaxseed oil, while the <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance results showed that the MRPs could slow down the generation of monoolefin and diene. In conclusion, MRPs can effectively improve the oxidative stability of oil.

**Key words:** phosphatidylethanolamine; reducing sugar; Maillard reaction; antioxidant activity; lipid oxidation; <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance

亚麻(*Linum usitatissimum* L.)主要种植于加拿大、中国、哈萨克斯坦和俄罗斯,亚麻籽是亚麻的成熟种子,联合国粮农组织统计数据库(<https://www.fao.org/faostat/zh/#data/QCL>)显示,亚麻籽全球年产量约为397.4万t。亚麻籽常用于榨油。研究表明,亚麻籽油具有降血脂、预防心血管疾病、提高记忆力等多种生理功能<sup>[1]</sup>。但由于亚麻籽油富含多不饱和脂肪酸亚麻酸,极易发生氧化,严重影响其品质和货架期。研究表明,热榨亚麻籽油的氧化稳定性强于低温压榨亚麻籽油,而炒籽过程发生的美拉德反应是氧化稳定性提高的重要原因<sup>[2-3]</sup>。

美拉德反应是游离羰基和氨基之间的非酶促褐变反应,是油料热加工过程的一个重要反应。目前对于亚麻籽美拉德反应的研究大多采用模拟体系,即还原糖与氨基酸或者蛋白质等反应。Wei等<sup>[4]</sup>研究发现,葡萄糖、果糖、木糖和赖氨酸、精氨酸、组氨酸、天冬氨酸、蛋氨酸、亮氨酸等是亚麻籽美拉德反应的可能前体。杜玥等<sup>[5]</sup>通过分析炒籽前后亚麻籽脱脂粉中还原糖和氨基酸种类及含量的变化,初步推断葡萄糖、半乳糖、果糖以及精氨酸、丙氨酸、谷氨酸、赖氨酸等为美拉德反应的潜在底物。有报道磷脂酰乙醇胺(PE)与核糖/葡萄糖的美拉德反应产物(MRPs)具有较高的DPPH自由基清除能力,并且能提高植物油(橄榄油和芥菜籽油)的氧化稳定性<sup>[6-7]</sup>。亚麻籽油中含有1.8%~2.5%的磷脂,其中PE占27%~40%<sup>[8]</sup>,其结构上具有游离氨基,也可能与还原糖发生美拉德反应,而且PE型MRPs疏水性更强,更容易在炒籽后伴随压榨进入热榨亚麻籽油产品中作为内源性抗氧化物质。但由于油脂成分的复杂性和缺乏相关的分析手段,对于能提高油脂氧化稳定性的美拉德反应成分尚不明晰,且对于不同PE型MRPs的抗氧化效果和产物组分分析也未见系统研究。

本文构建基于亚麻籽的美拉德反应模拟体系,采用PE与葡萄糖、果糖和木糖进行模拟反应,借助

质谱来推断可能的反应产物,并进一步探究产物的体外抗氧化活性,通过模拟烹饪条件评估其对低温压榨亚麻籽油氧化稳定性的影响;另外,在传统评估油脂氧化方法的基础上,结合核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)来分析加速氧化过程中具体氧化产物的变化规律及MRPs在油脂中的作用途径,以期为今后探讨热榨亚麻籽油中内源性抗氧化剂的作用机制提供参考,为合成PE类抗氧化剂提供思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

亚麻籽(宁亚21),宁夏君星坊食品科技有限公司提供;1,2-二油酰基-sn-丙三基-磷脂酰乙醇胺(98%)、葡萄糖、果糖、木糖、2,4,6-三吡啶基三嗪(TPTZ)、Trolox,上海麦克林生化科技股份有限公司;2,2-二苯基-1-苦基肼(DPPH)、菲洛嗪,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;三氯化铁、TBHQ, Sigma-Aldrich公司;氘代氯仿,宁波萃英化学技术有限公司;可溶性淀粉、碘化钾、*p*-茴香胺、正己烷、冰乙酸、硫代硫酸钠、异辛烷、正辛烷、三氯甲烷、无水乙醇,均为分析纯。

#### 1.1.2 仪器与设备

UV-9600紫外分光光度计,北京瑞利分析仪器有限公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,上海力辰邦西仪器科技有限公司;Seven Compact pH计,瑞士梅特勒-托利多公司;YJY-Z200螺旋榨油机,湖北益加益机械设备有限公司;N-1300旋转蒸发器,上海爱朗仪器有限公司;600 MHz Avance III型核磁共振仪,瑞士布鲁克公司;X500RQTOF型高分辨质谱仪,美国SCIEX公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 MRPs的制备

MRPs的制备参照Sono等<sup>[9]</sup>的方法,称取一定量的PE于25 mL圆底烧瓶中,加入12 mL正辛烷,再加入预先溶于少量蒸馏水的还原糖(葡萄

糖、果糖和木糖),超声混合均匀,置于油浴中在一定温度下冷凝回流反应一定时间,反应结束后立即冰浴终止反应,冷冻干燥,得到MRPs,置于干燥器保存。

### 1.2.2 MRP<sub>s</sub> 抗氧化活性的测定

#### 1.2.2.1 DPPH 自由基清除能力

将MRPs溶于无水乙醇配制成2 mg/mL溶液,与0.2 mol/L DPPH无水乙醇溶液以体积比1:1混合均匀,室温下避光反应20 min,用酶标仪测定其在517 nm处的吸光度,以无水乙醇为空白对照,DPPH自由基清除率( $R$ )按照公式(1)计算。

$$R = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $A_1$ 为MRPs + DPPH溶液的吸光度; $A_2$ 为MRPs + 无水乙醇的吸光度; $A_0$ 为无水乙醇 + DPPH溶液的吸光度。

#### 1.2.2.2 铁离子还原能力(FRAP)

工作液的配制:分别量取10 mL乙酸钠缓冲液(0.3 mol/L,pH 3.6)、2.5 mL FeCl<sub>3</sub>溶液(20 mmol/L)、1 mL TPTZ溶液(10 mmol/L),混合均匀,并置于37℃水浴,避光孵育30 min。工作液现用现配。

将200 μL质量浓度为2 mg/mL MRP<sub>s</sub>无水乙醇溶液与2 mL工作液混匀,以无水乙醇作为空白对照,于37℃避光反应10 min,采用酶标仪测定其在593 nm处的吸光度。同时配制浓度为100~1 000 μmol/L Trolox溶液,按照上述方法测定不同浓度Trolox溶液与工作液的吸光度,然后绘制标准曲线。根据样品溶液的吸光度和标准曲线计算样品的FRAP值,结果以Trolox量表示。

#### 1.2.2.3 铁离子螯合能力

将1 mL质量浓度为2 mg/mL MRP<sub>s</sub>溶液与1.85 mL蒸馏水和0.05 mL FeCl<sub>2</sub>溶液(2.0 mmol/L)混合,静置30 s后,加入0.1 mL菲洛嗪溶液(5 mmol/L),避光反应10 min,用酶标仪测定其在562 nm处的吸光度,以蒸馏水作为空白对照。铁离子螯合能力( $Y$ )按照公式(2)计算。

$$Y = \frac{A_b - A_s}{A_b} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $A_s$ 为样品组的吸光度; $A_b$ 为空白组的吸光度。

### 1.2.3 中间产物及类黑精含量的测定

将MRPs溶解并稀释至合适浓度后,测定其在294 nm和420 nm处的吸光度,用以表征中间产物(如挥发性杂环类化合物、醛、酮、二羰基化合物)和褐色产物类黑精的含量。

### 1.2.4 MRP<sub>s</sub> 的质谱分析

取1.0 mg左右MRPs溶于二氯甲烷-乙腈(体积比1:1)中,采用X500RQTOF型高分辨质谱仪获取样品的MS和MS/MS图谱。测试条件:正离子模式,电喷雾离子源(ESI),离子源温度300℃,去溶剂化温度250℃,扫描范围( $m/z$ )50~2 000,毛细管电压5 500 V,碰撞电压-35 V。

### 1.2.5 加速氧化实验

称取1 000 g左右亚麻籽,在室温下用螺旋榨油机压榨制油,原油经离心除去杂质后得到低温压榨亚麻籽油。

将200 mg/kg MRP<sub>s</sub>添加到50 g低温压榨亚麻籽油中作为样品组(FO + MRP<sub>s</sub>),以添加200 mg/kg TBHQ的低温压榨亚麻籽油作为阳性对照组(FO + TBHQ),不添加任何物质的低温压榨亚麻籽油作为空白对照组(FO)。将3组油样同时置于190℃油浴中加速氧化,每隔2 h取样测定其氧化指标。

### 1.2.6 油脂氧化指标的测定

过氧化值(POV)的测定参照GB 5009.227—2016中的第一法; $p$ -茴香胺值( $p$ -AV)的测定参照GB/T 24304—2009。

### 1.2.7 <sup>1</sup>H-NMR 对油脂中醛类化合物的监测

分别吸取40 μL 1.2.5中加速氧化油样,置于直径5 mm的核磁管中,加入500 μL氘代氯仿(含体积分数为0.03%的四甲基硅烷)溶解,混合均匀,采用核磁共振仪采集核磁氢谱数据。采集参数参照Martin-Rubio等<sup>[10]</sup>的并稍作修改,设置如下:频率600 MHz,光谱宽度5 000 Hz,弛豫时间3 s,扫描次数64次,采集时间3.74 s,脉冲宽度90°,总采集时间12.54 min,温度25℃。数据采用MestReNova 12.0.1软件分析,醛类化合物含量( $Q$ ,以TAG为基准计算)按公式(3)计算。

$$Q = \frac{4A_j}{nA_{TAG}} \times 1000 \quad (3)$$

式中: $A_j$ 为某单个醛类化合物的峰面积; $n$ 为该醛具有响应信号的氢原子个数; $A_{TAG}$ 为甘油三酯骨架上sn-1和sn-3位置上氢原子的峰面积。

### 1.2.8 数据分析

实验数据采用Microsoft Excel软件处理,用“平均值±标准差”表示,采用SPSS 23.0软件和Origin 2017软件进行分析。

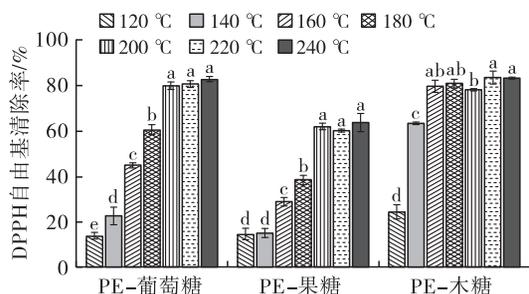
## 2 结果与讨论

### 2.1 MRP<sub>s</sub> 制备条件对其抗氧化活性的影响

#### 2.1.1 反应温度

固定体系底物物质的量比(PE与还原糖物质

的量比)为1:1,反应时间为45 min,探究反应温度对不同体系MRPs DPPH自由基清除能力的影响,结果如图1所示。



注:不同小写字母表示组内差异显著( $p < 0.05$ )。下同  
图1 反应温度对不同体系MRPs抗氧化活性的影响

由图1可知,随着反应温度从120 °C升高至240 °C,PE-葡萄糖体系MRPs的DPPH自由基清除能力呈先上升后稳定的趋势。对于PE-果糖体系,其MRPs的DPPH自由基清除能力表现出与PE-葡萄糖体系类似的趋势,DPPH自由基清除率最高达到65.76%。在160 °C时,PE-木糖体系MRPs的DPPH自由基清除率为79.57%,之后随着反应温度的升高DPPH自由基清除率无显著增加。提高反应温度可以促进美拉德反应的进行,在较短的时间内产生更多的还原酮、杂环类化合物等,增强MRPs的抗氧化活性。但反应温度过高对MRPs抗氧化能力贡献不大,可能是因为具有强自由基清除能力的中间产物在高温下发生降解或者聚合,失去原有活性<sup>[11]</sup>。鉴于此,PE-葡萄糖、PE-果糖和PE-木糖体系的后续反应温度分别选定为200、200 °C和160 °C。

### 2.1.2 反应时间

固定体系底物物质的量比为1:1,以及2.1.1中选定的反应温度(PE-葡萄糖,200 °C;PE-果糖,200 °C;PE-木糖,160 °C),探究反应时间对不同体系MRPs DPPH自由基清除能力的影响,结果如图2所示。

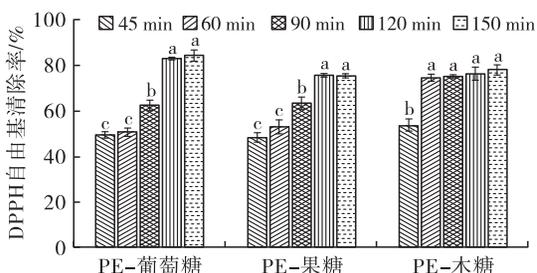


图2 反应时间对不同体系MRPs抗氧化活性的影响

由图2可知,随着反应时间的延长,PE-葡萄糖体系MRPs的DPPH自由基清除率从49.43%升高至84.27%(150 min),DPPH自由基清除率在120

min与150 min之间无显著差异,PE-果糖体系MRPs的DPPH自由基清除能力从48.30%(45 min)升高至75.65%(120 min),120 min后DPPH自由基清除率变化不明显。对于PE-木糖体系,MRPs DPPH自由基清除率在60 min时迅速上升到74.47%,之后趋于稳定。这与蔡惠钿等<sup>[12]</sup>研究反应时间对乳清蛋白肽和葡萄糖MRPs抗氧化能力的结果类似,即适当延长反应时间,可使美拉德反应更充分,有助于提高产物的抗氧化活性。因此,分别选择120、120 min和60 min作为PE-葡萄糖、PE-果糖和PE-木糖体系的最适反应时间。

### 2.1.3 底物物质的量比

固定PE-葡萄糖和PE-果糖体系反应温度为200 °C、反应时间为120 min、固定PE-木糖体系反应温度为160 °C、反应时间为60 min,探究底物物质的量比对不同体系MRPs DPPH自由基清除能力的影响,结果如图3所示。

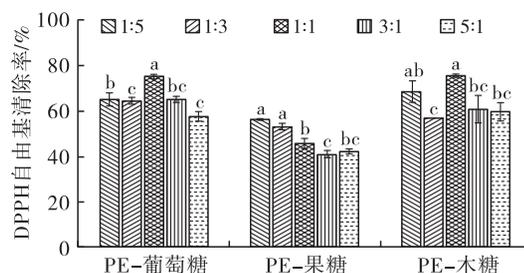


图3 底物物质的量比对不同体系MRPs抗氧化活性的影响

由图3可知,PE-葡萄糖和PE-木糖体系在底物物质的量比为1:1时,MRPs显示出最高的DPPH自由基清除率,分别为74.94%和79.57%,当还原糖偏多或偏少时,DPPH自由基清除率均会下降,这与Zamora等<sup>[6]</sup>的研究结果一致,可能是因为PE与这两种糖都是按物质的量比1:1进行反应。而在PE-果糖体系中,底物物质的量比为1:5时DPPH自由清除率最高,达到56.06%,但与1:3时没有显著差异,可能是因为PE-果糖体系的反应速率慢,过量的果糖有助于加快美拉德反应速率从而增加抗氧化物质的生成量。因此,分别选择1:1、1:3和1:1作为PE-葡萄糖、PE-果糖和PE-木糖体系中最适底物物质的量比。

综上,PE-葡萄糖的最适反应条件为反应温度200 °C、反应时间120 min、底物物质的量比1:1;PE-果糖的最适反应条件为反应温度200 °C、反应时间120 min、底物物质的量比1:3;PE-木糖的最适反应条件为反应温度160 °C、反应时间60 min、底物物质的量比1:1。不同还原糖与PE反应时会表

现出不同的反应程度和 DPPH 自由基清除能力,推测是由还原糖本身结构的差异导致的<sup>[10]</sup>:①果糖和葡萄糖都是己糖,而木糖是戊糖,戊糖的美拉德反应速率高于己糖;②葡萄糖和木糖都是醛糖,而果糖是酮糖,醛糖比酮糖更易于反应,较短的碳氢链具有较小的空间位阻,而且醛基可能更有利于亲核攻击(酮糖需要较高的活化能)<sup>[13]</sup>,所以木糖的反应程度是最强的,其次是葡萄糖和果糖,可以解释木糖在

较低温度和较短时间内获得更高程度的美拉德反应以及更高抗氧化活性的原因。

## 2.2 MRP<sub>s</sub> 体外抗氧化活性分析

为了进一步比较 3 个体系的反应程度和 MRP<sub>s</sub> 抗氧化活性,以最适条件制备 MRP<sub>s</sub>,测定中间产物、类黑精含量以及 MRP<sub>s</sub> DPPH 自由基清除能力、铁离子还原能力和铁离子螯合能力,结果见表 1。

表 1 3 个体系的反应程度和 MRP<sub>s</sub> 抗氧化活性

项目	PE - 葡萄糖	PE - 果糖	PE - 木糖	TBHQ
中间产物( $A_{294}$ )	0.493 3 ± 0.008 1	0.154 4 ± 0.016 6	0.628 7 ± 0.016 1	
类黑精( $A_{420}$ )	0.053 4 ± 0.000 2	0.022 8 ± 0.000 2	0.118 0 ± 0.003 8	
DPPH 自由基清除率/%	74.94 ± 0.96	52.97 ± 1.42	79.57 ± 2.63	95.31 ± 1.34
铁离子螯合能力/%	15.82 ± 0.95	17.62 ± 1.16	13.34 ± 1.17	11.50 ± 0.67
FRAP 值/( $\mu\text{mol/g}$ )	32.87 ± 0.85	22.54 ± 1.61	43.65 ± 0.82	418.07 ± 2.01

由表 1 可知,3 个体系的 MRP<sub>s</sub> 都具有较高的 DPPH 自由基清除能力,这可能是因为反应过程中生成了能够提供氢原子的醛酮、杂环类化合物等中间产物及类黑精<sup>[14]</sup>,但 3 个体系的 MRP<sub>s</sub> 的 DPPH 自由基清除能力均低于 TBHQ,这可能是因为一方面体系中可能还存在未参与反应的原料,另一方面 MRP<sub>s</sub> 是成分复杂的混合物,其中可能含有一些不具备自由基清除能力的成分。3 个体系的 MRP<sub>s</sub> 的 FRAP 值有所差别,其中 PE - 木糖体系最高,PE - 果糖体系最低,与 Kim 等<sup>[15]</sup>报道的葡萄糖 - 甘氨酸体系研究结果(18.25 ~ 32.66  $\mu\text{mol/mL}$ )相近,推测这可能与反应过程中生成的大量的杂环类化合物和类黑精有关<sup>[14]</sup>,但 3 个体系的 MRP<sub>s</sub> 的 FRAP 值都远低于 TBHQ。MRP<sub>s</sub> 被认为是有效的金属螯合剂,

对金属离子的螯合力可以归因于羟基或吡咯基团以及阴离子性质<sup>[14]</sup>。从表 1 可以看出,PE - 果糖体系 MRP<sub>s</sub> 的铁离子螯合能力最高,其次是 PE - 葡萄糖和 PE - 木糖体系,3 个体系的 MRP<sub>s</sub> 的铁离子螯合能力都高于 TBHQ,这可能与产物的疏水性有关。

综上,3 个体系的 MRP<sub>s</sub> 都具备较好的 DPPH 自由基清除能力、铁离子还原能力和铁离子螯合能力,有潜力作为疏水性抗氧化剂应用于富含脂质的体系中<sup>[7]</sup>。PE - 木糖体系 MRP<sub>s</sub> 的 DPPH 自由基清除率和 FRAP 值最高,因此后续选取 PE - 木糖体系进行产物组成及油中抗氧化特性分析。

## 2.3 PE - 木糖体系 MRP<sub>s</sub> 的质谱分析

PE - 木糖体系 MRP<sub>s</sub> 的一级质谱图如图 4 所示。

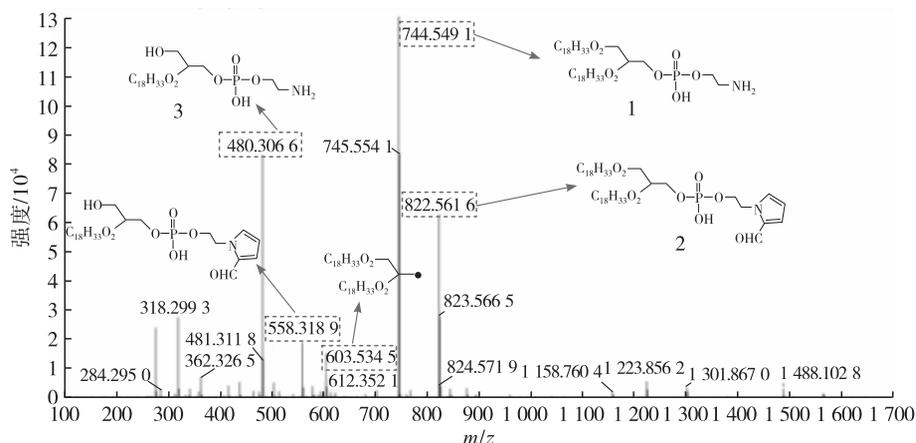


图 4 PE - 木糖体系 MRP<sub>s</sub> 的一级质谱图

由图 4 可知,PE ( $\text{C}_{41}\text{H}_{79}\text{NO}_8\text{P}^+$ ,  $m/z$  744.549 1,  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ) 信号最强,这说明在该反应条件下,有一部分 PE 未参与反应,所以后续实验可以考虑适当延长反应时间来增加 PE 的消耗。针对响应强度

较高的化合物 2 ( $\text{C}_{46}\text{H}_{81}\text{NO}_9\text{P}^+$ ,  $m/z$  822.561 6,  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ),进行二级质谱碎片扫描(图 5),借助数据库鉴定为 PE - 吡咯 - 2 - 甲醛,这与 Shrestha 等<sup>[16]</sup>报道的 PE 与葡萄糖反应结果相符。此外,化合

物3可能是溶血磷脂酰乙醇胺(LPE,  $C_{23}H_{47}NO_7P^+$ ,  $m/z$  480.3066,  $[M+H]^+$ ),由PE脱去一分子油酸得到,这说明当有水存在时,PE会发生微弱水解。

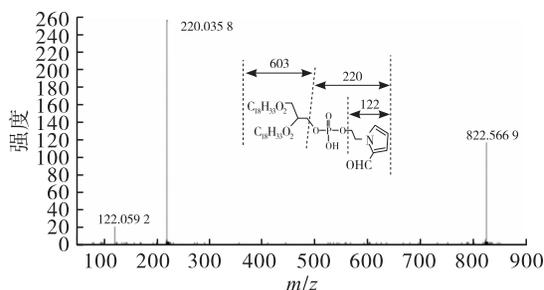


图5 PE-吡咯-2-甲醛化合物的二级质谱

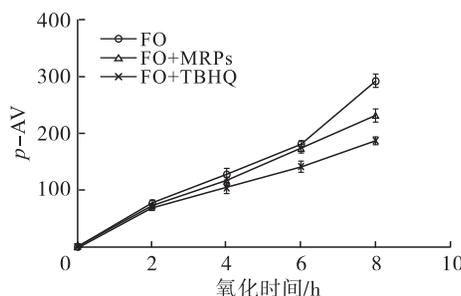
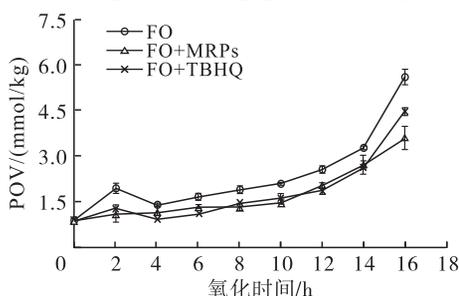


图6 低温压榨亚麻籽油加速氧化过程中POV和p-AV的变化

由图6可知,随着加速氧化时间的延长,各组的POV总体都呈增长的趋势。空白油样POV从0.9006 mmol/kg上升至5.6158 mmol/kg,而添加MRPs和TBHQ的低温压榨亚麻籽油POV分别上升到3.6076 mmol/kg和4.4773 mmol/kg,较空白油样低35.76%和20.27%,说明MRPs可以一定程度上降低储藏过程中亚麻籽油的POV。在加速氧化16h时,TBHQ组的POV高于MRPs组,可能是MRPs抑制氢过氧化物形成或者其转化为过氧化产物的速度快于TBHQ的。3组油样的POV都较低,可能是温度太高,形成的氢过氧化物迅速转化为过氧化产物(醛类等)所致。3组油样的p-AV都近似呈线性增长趋势( $R^2 > 0.98$ ),空白油样的p-AV从1.8723增加至292.6289,而添加MRPs的低温压榨亚麻籽油的p-AV从1.8912上升至232.9146,相较于空白油样降低20.41%,但MRPs降低油样p-AV的能力略低于TBHQ,一方面可能是因为MRPs在高温下发生分解,导致一部分抗氧化活性物质失活,而TBHQ在高温下仍能保持稳定,不会失活<sup>[17]</sup>,另一方面可能是与TBHQ相比MRPs体系氢过氧化物转化为过氧化产物的速度较快,所以其POV相对较低,而p-AV相对较高。

综上所述,MRPs可以减缓低温压榨亚麻籽油POV和p-AV的增长速率,而且在氧化过程中观察到油的色泽不断加深,褐变程度增加,说明在氧化过

程中美拉德反应仍在进行,反应体系中残留的原料会进一步反应,有助于MRPs抗氧化能力的提高。

2.5 MRP对低温压榨亚麻籽油中醛类化合物形成的影响

为了明确冷榨亚麻籽油加速氧化过程中某一种氧化产物的变化,对上述3组油样中正烷醛、(E)-2-烯醛、(Z,E)-2,4-二烯醛、(E,E)-2,4-二烯醛、4,5-环氧化-2-烯醛这5种醛类化合物含量进行监测,结果如图7所示。

由图7可知,5种醛类化合物含量的变化趋势基本相同,均随氧化时间的延长逐渐增加,而且增长速率加快,这与Wu等<sup>[17]</sup>报道的煎炸大豆油中监测的醛类物质的变化趋势一致。加速氧化16h时,空白油样中的正烷醛、(E)-2-烯醛、(Z,E)-2,4-二烯醛、(E,E)-2,4-二烯醛和4,5-环氧化-2-烯醛含量分别为9.564、16.231、7.925、23.612、3.940 mmol/mol,加入MRPs后,同比下降20.79%、28.30%、27.27%、39.38%、51.02%。MRPs对这5种醛类化合物的抑制效果与TBHQ相近,说明在该氧化条件下MRPs表现出与TBHQ相似的减缓醛类物质累积的作用。本研究中,(E,E)-2,4-二烯醛的含量最高,其次是(E)-2-烯醛,这是因为在190℃的高温作用下,能够提供足够的能量发生异构化,从而促进形成更多反式构型的醛类,结构变得更稳定,这与Guillén等<sup>[18]</sup>监测的70℃氧化亚麻籽

油的结果有所差别,这是由于氧化温度不同所致。MRPs能够降低储藏过程中低温压榨亚麻籽油醛类物质的含量,可能是通过吸收体系中的能量,进

一步发生美拉德反应,从而抑制氧化产物中反式酰基链的生成。

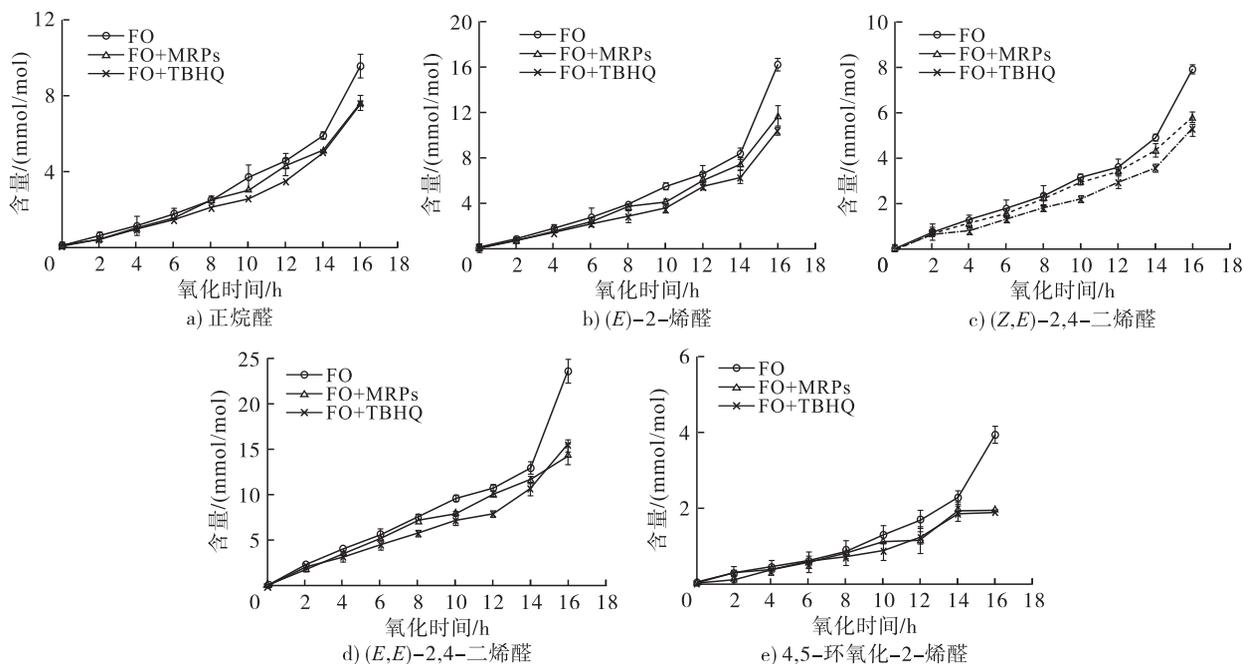


图7 低温压榨亚麻籽油加速氧化过程中醛类化合物含量的变化

### 3 结论

本文探究了美拉德反应条件对PE-葡萄糖、PE-果糖和PE-木糖3个体系MRPs抗氧化活性的影响,利用质谱分析MRPs的主要成分,并考察MRPs对低温压榨亚麻籽油氧化稳定性和醛类化合物形成的影响。结果表明:PE-葡萄糖的最适反应条件为反应温度200℃、反应时间120 min、底物物质的量比1:1,PE-果糖的最适反应条件为反应温度200℃、反应时间120 min、底物物质的量比1:3;PE-木糖的最适反应条件为反应温度160℃、反应时间60 min、底物物质的量1:1;其中木糖更易与PE发生美拉德反应。PE-吡咯-2-甲醛为PE-木糖体系MRPs的主要成分,推测是由一分子木糖和一分子PE反应形成,该化合物可能对PE-木糖体系MRPs的抗氧化能力起主要贡献;MRPs能够降低低温压榨亚麻籽油在加速氧化过程的过氧化值和*p*-茴香胺值,以及能够减缓醛类物质的生成,从而提高低温压榨亚麻籽油的氧化稳定性,效果与TBHQ相近。未来需要从PE-木糖体系分离鉴定出具有高抗氧化活性的单体化合物,进一步阐明其形成机制和抗氧化机制,为明确提高热榨亚麻籽油氧化稳定性的美拉德产物成分和开发新型的天然抗氧化剂提供理论基础。

### 参考文献:

[1] LANDETE J M. Plant and mammalian lignans: A review of

source, intake, metabolism, intestinal bacteria and health [J]. Food Res Int, 2012, 46(1): 410-424.

[2] CAI Z, LI K, LEE W J, et al. Recent progress in the thermal treatment of oilseeds and oil oxidative stability: A review[J]. Fundam Res, 2021, 1(6): 767-784.

[3] AZADMARD - DAMIRCHI S, HABIBI - NODEH F, HESARI J, et al. Effect of pretreatment with microwaves on oxidative stability and nutraceuticals content of oil from rapeseed[J]. Food Chem, 2010, 121(4): 1211-1215.

[4] WEI C, ZHOU Q, HAN B, et al. Changes occurring in the volatile constituents of flaxseed oils (FSOs) prepared with diverse roasting conditions[J/OL]. Eur J Lipid Sci Tech, 2019, 121(1): 1800068 [2022-12-09]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201800068>.

[5] 杜玥,熊倩,李可瑶,等. 亚麻籽炒籽过程美拉德反应底物变化及其模拟体系产物的抗氧化活性[J]. 中国油脂, 2022, 47(8): 62-70.

[6] ZAMORA R, LEÓN M M, HIDALGO F J. Free radical - scavenging activity of nonenzymatically - browned phospholipids produced in the reaction between phosphatidylethanolamine and ribose in hydrophobic media [J]. Food Chem, 2011, 124(4): 1490-1495.

[7] SHRESTHA K, MEULENAER B D. Antioxidant activity of Maillard type reaction products between phosphatidylethanolamine and glucose [J]. Food Chem, 2014, 161: 8-15.

## 参考文献:

- [1] 2019 年全球及中国生物柴油行业市场现状及竞争格局分析,绿色环保仍是主流方向[EB/OL]. (2020-07-11)[2022-12-14]. <http://www.huaon.com/channel/trend/630478.html>.
- [2] 新能源跟踪之四:生物质油[EB/OL]. (2021-10-10)[2022-12-14]. <http://xueqiu.com/9483764033/199694837>.
- [3] CANAKCI M, ERDIL A, ARCAKLIOGLU E. Performance and exhaust emissions of a biodiesel engine [J]. *Appl Energ*, 2006, 83(6): 594-605.
- [4] 王霜,李法社. 不同氧化程度生物柴油的燃烧特性[J]. *燃烧科学与技术*, 2020, 26(4): 348-353.
- [5] 袁铭霞,李欣,蔺华林,等. 非均相催化剂制备生物柴油的研究进展[J]. *现代化工*, 2021, 41(8): 37-41.
- [6] 杨春华,齐文,张娜. 豆制品废水生物资源化利用研究进展[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(5): 131-139.
- [7] 王欣,江国和,吴刚. 船用发动机应用生物柴油排放特性研究进展[J]. *应用化工*, 2022, 51(5): 1389-1395,1402.
- [8] 齐文亮,明平剑,张文平,等. 生物柴油(菜籽油)与柴油的喷雾燃烧特性研究[J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2019, 40(8): 1468-1473.
- [9] 左磊,梅德清,张登攀,等. 加氢生物柴油-乙醇-柴油在高压共轨柴油机上的燃烧与排放特性[J]. *西安交通大学学报*, 2020, 54(9): 189-196.
- [10] XIE Q L, CAI L, XIA F, et al. High vacuum distillation for low-sulfur biodiesel production: From laboratory to large scale[J]. *J Clean Prod*, 2019, 223: 379-385.
- [11] MA H, ADDY M M, ANDERSON E, et al. A novel process for low-sulfur biodiesel production from scum waste[J]. *Bioresour Technol*, 2016, 214: 826-835.
- [12] 苗长林,吕鹏梅,庄新姝,等. 粗生物柴油真空精馏脱硫研究[J]. *太阳能学报*, 2022, 43(8): 430-434.
- [13] 李惠文,李志兵,苗长林,等. 废油脂生物柴油的脱硫处理研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44(11): 52-55, 96.
- [14] 苗长林,吕鹏梅,庄新姝,等. 地沟油制备生物柴油过程中硫化物迁移及脱除研究[J]. *太阳能学报*, 2022, 43(7): 445-450.
- [15] 巫淼鑫,邬国英,林西平,等. 影响大豆油生物柴油中总甘油含量因素的研究[J]. *江苏工业学院学报*, 2008(1): 22-25.
- [16] 张宏武,王璐,产竹华,等. HPLC 检测生物柴油生产过程中副产物甘油含量的研究[J]. *中国油脂*, 2008, 33(3): 74-77.
- [17] 刘伟伟,苏有勇,张无敌,等. 生物柴油中甘油含量测定方法的研究[J]. *可再生能源*, 2005, 23(3): 14-16, 20.
- [8] HERCHI W, SAKOVHI F, KHALED S, et al. Characterisation of the glycerophospholipid fraction in flaxseed oil using chromatography - mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2011, 129(2): 437-442.
- [9] SONO R, SAKAMOTO S, HAMAGUCHI N, et al. Heat deterioration of phospholipids. II. Isolation and identification of new thermally deteriorated products from soybean lecithin [J]. *J Oleo Sci*, 2002, 51(3): 191-202.
- [10] MARTIN - RUBIO A S, SOPELANA P, IBARGOITIA M L, et al. Prooxidant effect of  $\alpha$ -tocopherol on soybean oil. Global monitoring of its oxidation process under accelerated storage conditions by  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance[J]. *Food Chem*, 2018, 245: 312-323.
- [11] 闫芳,荆迎军,蒋悦颖,等. 壳寡糖-赖氨酸美拉德反应产物的优化制备及抗氧化活性[J]. *食品工业*, 2017, 38(11): 87-91.
- [12] 蔡惠钿,谢妍纯,张逸. 乳清蛋白肽美拉德反应产物的优化制备及其抗氧化活性[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(18): 107-115.
- [13] 吴惠玲,王志强,韩春,等. 影响美拉德反应的几种因素研究[J]. *现代食品科技*, 2010, 26(5): 441-444, 440.
- [14] NOOSHKAM M, VARIDI M, BASHASH M. The Maillard reaction products as food-born antioxidant and antibrowning agents in model and real food systems [J]. *Food Chem*, 2019, 275: 644-660.
- [15] KIM J S, LEE Y S. Antioxidant activity of Maillard reaction products derived from aqueous glucose/glycine, diglycine, and triglycine model systems as a function of heating time [J]. *Food Chem*, 2009, 116(1): 227-232.
- [16] SHRESTHA K, GEMECHU F G, DE MEULENAER B. A novel insight on the high oxidative stability of roasted mustard seed oil in relation to phospholipid, Maillard type reaction products, tocopherol and canolol contents [J]. *Food Res Int*, 2013, 54(1): 587-594.
- [17] WU G, HAN S, LI X, et al. Effect of the phenolic extract of *Camellia oleifera* seed cake on the oxidation process of soybean oil by  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance during frying[J/OL]. *LWT - Food Sci Technol*, 2021, 150: 111900[2022-12-09]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111900>.
- [18] GUILLÉN M D, RUIZ A. Monitoring the oxidation of unsaturated oils and formation of oxygenated aldehydes by proton NMR [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2005, 107(1): 36-47.

(上接第 71 页)