

月见草油粉末油脂及月见草油的过氧化值在贮存期间的变化*

周德红^{1,2} 郑为完¹ 吴 娇¹ 石 燕¹ 杨 静¹

1(南昌大学教育部食品科学重点实验室,南昌,330047) 2(江西农业大学,南昌,330045)

摘 要 测定月见草油微胶囊粉末油脂和月见草油在贮存期内 POV 值变化。月见草油微胶囊粉末油脂采用超声振荡提油后进行测定,结果表明,月见草油微胶囊粉末油脂的 POV 值在 6 个月内变化不大,从最初的 3.96 mmol/kg 升高到 7.81 mmol/kg,呈升高的趋势;月见草油则不同,其 POV 值迅速增大到 70.50 mmol/kg,然后下降,说明微胶囊化对油脂能起到很好的保护作用。

关键词 月见草油,微胶囊化,过氧化值,变化规律

月见草原产于北美洲,我国东北东部山区引种,国产月见草籽含油率为 23%~30%,其中 70%以上为亚油酸,含 γ -亚麻酸 5%~15%,为所有食用植物油之冠, γ -亚麻酸(GLA)为全顺式 6,9,12 十八碳三烯酸,是人体必需脂肪酸^[1]。现已有试验证明月见草油可治疗多种疾病,调节血液中类脂物质^[2],对高胆固醇、高血脂引起的冠状动脉梗塞、粥样硬化及脑血栓等症有显著疗效,还可治疗多种硬化症、糖尿病、肥胖症、风湿性关节炎和精神分裂症等^[3,4],实验室研究还发现它有抑制癌细胞生长的作用^[5]。月见草油由于含大量的不饱和脂肪酸,易氧化变质,保质期较短。为解决这一难题,采用喷雾干燥法将月见草油微胶囊化制成粉末油脂。

油脂的过氧化值(POV 值)是衡量油脂品质的一个重要指标,本试验利用超声波振荡法提油,采用国标法^[6]测定了月见草油微胶囊粉末油脂产品在半年内 POV 值的变化情况,作为对比,同时测定了月见草油 POV 值随时间的变化,并将二者进行比较。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

月见草油(天津宝信国际油脂生物工程有限公司提供),月见草油微胶囊粉末油脂^[7](自制);无水甲醇, H_2O_2 , 三氯甲烷,还原铁粉,氯化亚铁,硫氰酸钾,以上均为 AR 级。

1.2 主要仪器与设备

紫外可见分光光度计 8500(上海天美科学仪器厂),JY96-II 超声波细胞粉碎机(宁波新芝生物科技

股份有限公司),10mL 具塞玻璃比色管,50mL 具塞玻璃比色管,25mL 容量瓶,1mL 移液管,FA1604 电子分析天平(上海精天电子仪器厂),101-2 恒温鼓风干燥箱(上海市上海县第二五金厂)。

1.3 实验方法

1.3.1 月见草油微胶囊粉末油脂破壁提油方法

采用超声波振荡提油法。称取 4 g 左右月见草粉末油脂于 50 mL 比色管中,加 7.5 mL 甲醇,超声振荡 3 min,再加 17.5 mL 三氯甲烷超声振荡 3 min,过滤,用三氯甲烷-甲醇(体积比 7:3)混合溶液洗涤并定容于 25 mL 容量瓶中,移取 1.00 mL 直接进行 POV 值的测定。余下部分测定提油率,方法是:移取 10.00 mL 于已恒重的烧瓶中,蒸干溶剂,置 100~105℃ 烘箱中 1.5 h,干燥器冷却,称重。提油率计算公式如下:

$$\text{提油率} \% = \frac{m_1}{m \times 30\%} \times \frac{V}{V_1} \times 100$$

其中: m 为月见草油微胶囊粉末油脂的质量(g); V 为定容总体积(mL); V_1 为移取烘干的体积(mL); m_1 为烘干后油质量(g);30% 为月见草油粉末油脂的含油率。

1.3.2 微胶囊粉末油脂及原料油的 POV 值测定

GB/T5009.37—2003 食品卫生检验方法(比色法)。取已知量的油样溶于三氯甲烷-甲醇(体积比 7:3,下同)混合液中,再加入少量氯化亚铁和硫氰酸铵溶液,经一定时间的反应后,用分光光度法测定红色三价铁配合物的含量。

1.3.2.1 回归方程的确定

分别精密吸取铁标准溶液(10.0 $\mu\text{g/mL}$) 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mL(各自相当于铁 0、2.0、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0 μg)于干燥的

第一作者:博士研究生,副教授。

* 国家十五科技重点攻关计划资助(No. 2004BA901A35)

收稿日期:2005-09-16,改回日期:2005-12-01

10 mL 比色管中,用三氯甲烷-甲醇混合溶液稀释至刻度,混匀。加 1 滴硫氰酸钾(300 g/L),混匀。室温(10~35℃)下准确放置 5 min,移入 1 cm 比色皿中,以 0 号为参比,波长 500 nm 处测定吸光度,求出直线回归方程。

1.3.2.2 POV 值的测定

月见草油微胶囊粉末油脂样品的测定:从 1.3.1 中已用三氯甲烷-甲醇定容的 25 mL 容量瓶中精密移取 1.00 mL 于 10 mL 容量瓶中,加三氯甲烷-甲醇混合液定容,移取 1.00 mL 于 10 mL 比色管中,加 1 滴 FeCl_2 (3.5 g/L),加三氯甲烷-甲醇混合液至刻度,再加 1 滴 KSCN,室温下放置 5 min,500 nm 下测吸光度。

月见草油(原料油)样品的测定:精密称取 0.1 g 月见草油于 10 mL 容量瓶中,加三氯甲烷-甲醇混合液定容,移取 1.00 mL 比色管中,加 1 滴 FeCl_2 ,加三氯甲烷-甲醇混合液至刻度,再加 1 滴 KSCN,室温下放置 5 min,500 nm 处测吸光度。

同时进行空白试验。样品吸光度值减去空白值为样品的真实值。

POV 值计算公式为:

$$POV = \frac{c - c_0}{m \times \frac{V_2}{V_1} \times 55.84 \times 2}$$

式中:POV 为试样油脂的过氧化值(mmol/kg);
 c 为由回归方程得到试样中的铁的质量(μg); c_0 为由回归方程得到空白值相当于铁的质量(μg); V_1 为试样稀释总体积(mL); V_2 为测定时取样体积(mL); m 为试样油脂的质量(g);55.84 为铁原子质量;2 为换算因子。

2 结果与讨论

2.1 超声波振荡法从月见草油微胶囊粉末油脂中提油

采用超声波振荡法对月见草油微胶囊粉末油脂样品进行提油试验,结果如表 1 所示。

表 1 超声波振荡法的提油率

样品质量 m/g	定容体积 V/mL	移取体积 V_1 /mL	烘干后油的 质量 m_1 /g	提油率 /%	95% 置信区间
4.078 9			0.293 7	60.00	
4.113 2	25.00	10.00	0.293 0	59.36	59.63 ± 0.82
4.202 3			0.300 2	59.53	

从表 1 中可以看出,超声波法的平均提油率在 59.63%,RSD 为 0.56%,完全能满足测定要求。超声振荡的最大优点是:用测定 POV 值时的三氯甲烷

和甲醇作为溶剂,不经烘干可直接测定,避免了因长时间加热和暴露在空气中引起油脂 POV 值升高,整个过程密闭较好。为了确定单位体积提取液中油的质量,可移取一定体积,蒸干溶剂、烘干后称油重,以计算测定 POV 值时油的质量。

2.2 POV 值的测定

2.2.1 回归方程的确定

铁标准溶液的工作曲线见图 1。

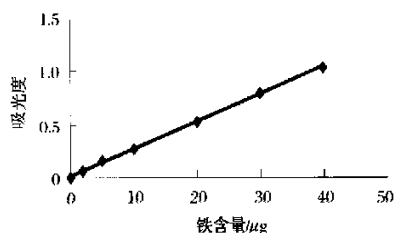


图 1 铁标准溶液的工作曲线

根据铁标准溶液的浓度和吸光度值可得回归方程为:

$$A = 0.02574c + 0.01708$$

c 为铁的质量(μg)。相关系数 $r = 0.995$ 。

2.2.2 样品的 POV 值

2005 年 3~9 月,每 15 d 测定 1 次月见草油微胶囊粉末油脂样品(塑料袋压条封口,室温下避光保存)的 POV 值,观察其 POV 值随时间的变化^[8,9],测定结果见图 2。

图 2 表明,月见草油微胶囊粉末油脂的 POV 值随时间的变化缓慢,半年时间内从 3.96 mmol/kg 增加到 7.81 mmol/kg,仍然符合国家对食用油 POV 值的要求,总的变化只有 3.85 mmol/kg,最初变化稍快,可能是由于月见草油粉末油脂的包埋率不到 100%,还有少量未被包埋的月见草油的 POV 值增大所致,后期变化很小,说明将月见草油微胶囊化后对油脂可以起到很好的保护作用,延长保质期。

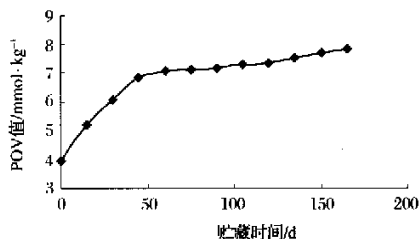


图 2 月见草油微胶囊粉末油脂 POV 值随时间的变化

每 7d 测定一次月见草油样品(带盖塑料瓶室温下避光保存)的 POV 值,自 2005 年 3~5 月,测定结果见图 3。

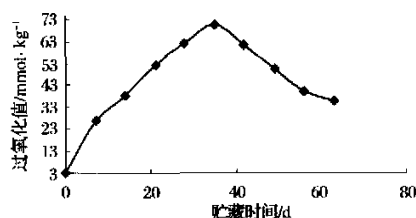


图3 月见草油 POV 值随时间的变化

图3表明,月见草油开封后常温保存过程中,过氧化值迅速增大,从3.13 mmol/kg迅速增加到70.50 mmol/kg,然后缓慢下降。产生这一现象的原因是一旦开封,容器内必会有空气存在,即使有瓶盖,容器内的空气也会使富含不饱和脂肪酸的月见草油迅速发生自动氧化反应,从诱导期→发展期→分解期→终止期只需很短时间,POV值迅速达到最高值,以后缓慢下降是由于氢过氧化物的分解所致。

比较图2和图3可以看出,月见草油微胶囊化后会使POV值小幅上升,但是,微胶囊化后其POV值变化很小,而月见草油的POV值在贮存期间的变化远远大于月见草油微胶囊粉末油脂。月见草油中不饱和脂肪酸含量很高,由于氧化很快就会有哈喇味,而保存了半年的月见草油微胶囊粉末油脂无此现象,说明微胶囊化可以对油脂起到很好的保护作用。

3 结论

通过测定月见草油微胶囊粉末油脂和月见草油在储存期内的POV值,发现月见草油微胶囊粉末油脂的POV值在6个月内变化不大,从最初的3.96 mmol/kg升高到7.8 mmol/kg;月见草油则不

同,其POV值迅速增大到70.50 mmol/kg,然后下降,说明油脂氧化过程已完成,油脂已经变质。由此可见,微胶囊化对富含不饱和脂肪酸的油脂能起到很好的保护作用。

参考文献

- 1 William W C. The analysis of evening primrose oil[J]. Industrial Crops and Products, 1999(10): 73~83
- 2 杨建军,李国莉,刘贺荣,等.月见草油对高脂大鼠血脂和脂质过氧化的影响[J].卫生研究,2003,32(3):207~209
- 3 Faisel Khan, Khalid Elherik, Caroline Bolton-Smith, et al. The effects of dietary fatty acid supplementation on endothelial function and vascular tone in healthy subjects[J]. Cardiovascular Research, 2003, 59(4): 955~962
- 4 Peter O O J. Latency of neuroactivity and optimum period of treatment with evening primrose oil in diabetic rats[J]. Lipid Mediators Cell Signalling, 1996, 13(1): 99~113
- 5 顾学裘. 中国月见草油对抗癌、抗衰老、保健食疗的研究[J]. 医药报, 1997, 16(1): 3~5
- 6 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所, 北京市疾病预防控制中心, 江苏省疾病预防控制中心. GB/T5009.1~5009.100-200
- 7 中华人民共和国国家标准食品卫生检验方法理化部分(一)[S]. 北京: 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会, 2003-08-11
- 8 周德红, 郑为完, 祝团结, 等. 酶法水解豆液制备水溶性膳食纤维及其作为微胶囊壁材的研究[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(5): 34~37
- 9 程建华, 杨卫民, 张凤桦, 等. 油样短期存放条件对过氧化值测定的影响[J]. 中国油脂, 2004, 29(2): 55~58
- 9 万忠民. 不同储藏温度下植物油的品质劣变[J]. 粮食与食品工业, 2005, 12(2): 32~35

Peroxide Value Change of Microencapsulated Evening Primrose Oil and Evening Primrose Oil during Storage

Zhou Dehong^{1,2} Zheng Weiwan¹ Wu Jiao¹ Shi Yan¹ Yang Jing¹

1(The Key Laboratory of Food Science of MOE, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

2(Jiangxi Agriculture University, College of Science, Nanchang 330045, China)

ABSTRACT Peroxide value of microencapsulated evening primrose oil and evening primrose oil during storage were determined. Oil extraction of ultrasonic method was adopted. The results showed that the peroxide value of microencapsulated evening primrose oil changed a little during 6 months, from 3.96 mmol/kg slowly up to 7.81 mmol/kg. But the evening primrose oil was different from microencapsulated evening primrose oil, the peroxide value of evening primrose oil rapidly increased to 70.50 mmol/kg, then descended. Lipids can be protected from oxidation through microencapsulation.

Key words evening primrose oil, microencapsulated, peroxide value, variational regular