

贮藏过程中胡麻油主要脂肪酸含量及组成变化

Contents and changes of main fatty acids in the linseed oil

卢银洁 郝利平 郭雨萱

LU Yin-jie HAO Li-ping GUO Yu-xuan

(山西农业大学食品科学与工程学院, 山西 太谷 030801)

(Shanxi Agricultural University in Food Science and Engineering College, Taigu, Shanxi 030801, China)

摘要:利用气相色谱法分析胡麻油中主要脂肪酸的组成及含量,并采用加速氧化法对胡麻油在贮藏过程中主要脂肪酸含量和过氧化值的变化进行分析。结果表明:胡麻油的主要脂肪酸有亚麻酸、亚油酸、油酸、棕榈酸和硬脂酸,其中亚麻酸含量为 53.6%;随贮藏时间的延长,胡麻油各不饱和脂肪酸含量下降,且下降程度随不饱和度的增大而增大,过氧化值降低,饱和脂肪酸含量基本不变。

关键词:胡麻油;脂肪酸;过氧化值;氧化;气相色谱法

Abstract: The composition and contents of the main fatty acids were analyzed by gas chromatography (GC) in the linseed oil. The changes of the main fatty acids and peroxide value in the linseed oil during the storage were analysed by accelerated oxidation method. The results showed that five kinds of main fatty acids are included in linseed oil, namely linolenic acid, linoleic acid, oleic acid, palmitic acid and stearic acid, and 53.6% of them was linolenic acid. With the extension of storage time, the contents of every kind of unsaturated fatty acids in linseed oil decreased, showing a linear relevance to the degree of unsaturation. Moreover, the peroxide value was found decreased also, but the saturated fatty acids contents unchanged.

Keywords: linseed oil; fatty acids; peroxide value; oxidation; chromatography (GC)

胡麻(Flax 或 Linseed)亦称亚麻(*Linum usitatissimum* L.)^[1],属于亚麻科亚麻属一年生草本植物,是一种重要的油料作物^[2-3]。胡麻油中含有丰富的不饱和脂肪酸,其中亚麻酸的含量为 40%~60%^[4-5]。 α -亚麻酸在人体肝脏内能作用生成成为二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA),是人体所需 ω -3 型脂肪酸的良好来源^[6]。研究^[7]表明,胡麻油具有预防心血管疾病、促进大脑发育、增强免疫力等生理功效。

胡麻油贮藏过程中不饱和脂肪酸易发生氧化降解^[4],但

关于其贮藏过程中不饱和脂肪酸含量变化的研究目前尚未有报道。本研究拟以胡麻油为原料,分析冷榨胡麻油中主要脂肪酸的组成及含量,同时测定冷榨和热榨胡麻油的过氧化值,通过加速氧化试验,初步探讨胡麻油在贮藏过程中主要脂肪酸含量和过氧化值的变化,以期为胡麻油的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

胡麻油:取自山西省忻州市繁峙县慈山冷榨食用油合作社,其中冷榨胡麻油是利用 6DZ-75/1200 型低温榨油机直接生产的未经精炼处理的冷榨胡麻油,热榨胡麻油是经高温炒制后,再利用普通榨油机生产而得;

甲醇、氢氧化钾、淀粉:分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;

无水硫酸钠:分析纯,天津市北辰方正试剂厂;

硫代硫酸钠:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;

冰乙酸、异辛烷:分析纯,天津博迪化工股份有限公司;

碘化钾:分析纯,天津市光复科技发展有限公司;

正己烷:色谱纯,天津市天力化学试剂有限公司;

棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、亚麻酸甲酯、亚油酸甲酯、油酸甲酯标准品:色谱纯,美国 Sigma 公司。

1.1.2 仪器与设备

低温榨油机:6DZ-75/1200 型,山西省忻州市繁峙县慈山冶金机械有限公司;

螺旋榨油机:YZYX-10 型,四川绵阳市广鑫粮油机械制造有限公司;

气相色谱仪:7890A 型,美国 Agilent 科技有限公司;

色谱柱:DB-1701 型,美国 Agilent 科技有限公司;

调速多用振荡器:HY-2 型,国华电器有限公司;

电热恒温干燥箱:HG101-3A 型,南京盈鑫实验仪器有限公司。

1.2 胡麻油脂脂肪酸的气相色谱(GC)分析方法

1.2.1 气相色谱仪参数 色谱柱:DB-1701(30 m \times 0.53 mm \times

基金项目:山西省科技攻关项目(编号:20140311024-5)

作者简介:卢银洁,女,山西农业大学在读硕士研究生。

通讯作者:郝利平(1957—),女,山西农业大学教授。

E-mail: haoliping756@163.com

收稿日期:2016-02-07

0.25 μm)毛细管柱;FID检测器温度260℃,进样口温度250℃;载气(氮气)流速0.7 mL/min;分流进样口分流比为30:1,进样量1 μL;升温程序:起始温度60℃,保持2 min后,以10℃/min上升至180℃,保持1 min,再以2℃/min上升至220℃,保持1 min,最后以2℃/min上升至260℃,保持1 min。

1.2.2 脂肪酸甲酯标准品的配制方法 胡麻油脂肪酸主要由亚麻酸、亚油酸、油酸、棕榈酸和硬脂酸组成(其余脂肪酸的含量均小于0.25%)^{[8]18}。参照文献[9]将这5种脂肪酸甲酯标准品分别稀释后进行GC分析,得出每种标品的出峰时间。混合标品的配制方法参照文献[10]修改如下:分别精确称取27.2 mg棕榈酸和硬脂酸于1.5 mL样品瓶中,再准确移入150 μL亚麻酸、50 μL亚油酸和150 μL油酸,用正己烷定容至1.5 mL,即得9.8 mg/mL亚麻酸甲酯、48.5 mg/mL亚油酸甲酯、94.8 mg/mL油酸甲酯、20 mg/mL棕榈酸甲酯和20 mg/mL硬脂酸甲酯的混合标准溶液,进行GC分析,得到每种标品的出峰顺序。

1.2.3 胡麻油脂肪酸甲酯化方法 参照文献[8]¹²修改如下:精确称取0.2 g胡麻油样,置于25 mL具塞试管中,加入8 mL正己烷,摇动溶解,再加入8 mL 2 mol/L的KOH—CH₃OH溶液,摇床震荡5 min,静置分层30 min,再加入适量无水Na₂SO₄,静置,精密吸取1.5 mL上清液于样品瓶中,待测。

1.2.4 胡麻油脂肪酸的分析方法 将甲酯化后胡麻油样品与混标各峰的出峰时间的比对来定性分析,判断出胡麻油中脂肪酸的种类;利用外标法制作的校正曲线及线性回归方程,计算各胡麻油样脂肪酸的含量。

1.3 胡麻油过氧化值的测定方法

按GB/T 5538—2005执行。

1.4 加速氧化试验方法

将胡麻油置于(60±1)℃的恒温箱中,每2 d取油样液面下1 cm处的样品进行脂肪酸的GC分析和过氧化值的测定。

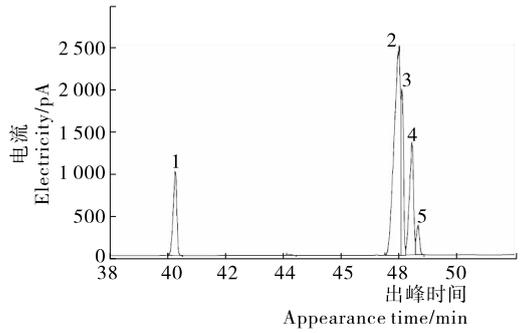
2 结果与分析

2.1 胡麻油主要脂肪酸的组成和分析

2.1.1 脂肪酸甲酯混合标品的GC分析 对脂肪酸甲酯混合标准品进行GC分析,得到脂肪酸甲酯混标的色谱图见图1。

2.1.2 胡麻油脂肪酸的GC分析 根据1.2.1的测定方法,对胡麻油样品进行GC分析,其色谱图见图2。由图2可知,胡麻油主要脂肪酸组成为棕榈酸(16:0)、油酸(18:1)、亚油酸(18:2)、硬脂酸(18:0)和亚麻酸(18:3)。利用外标法计算,得到胡麻油中主要脂肪酸的含量分别为亚麻酸53.60 g/100 g、油酸19.87 g/100 g、亚油酸16.56 g/100 g、棕榈酸7.38 g/100 g、硬脂酸2.59 g/100 g。

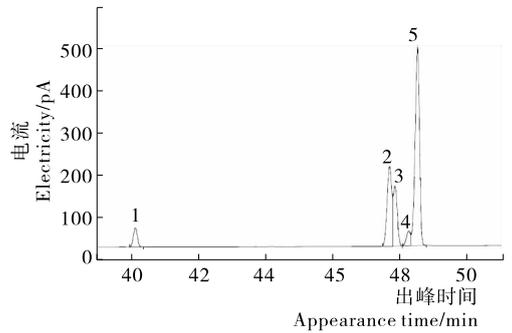
因此,胡麻油主要脂肪酸含量由大到小依次为亚麻酸、油酸、亚油酸、棕榈酸和硬脂酸;胡麻油中不饱和脂肪酸含量为90.03%,其中亚麻酸含量为53.60%,这与徐星^{[8]18}对胡麻油脂肪酸的检测结果中不饱和脂肪酸含量90.59%、亚麻酸含量54.81%基本相符。



1. 棕榈酸甲酯 2. 油酸甲酯 3. 亚油酸甲酯 4. 硬脂酸甲酯
5. 亚麻酸甲酯

图1 脂肪酸甲酯混标的GC图

Figure 1 The GC map of fatty acid methyl ester standard product



1. 棕榈酸甲酯 2. 油酸甲酯 3. 亚油酸甲酯 4. 硬脂酸甲酯
5. 亚麻酸甲酯

图2 胡麻油脂肪酸的GC图

Figure 2 The GC map of fatty acids in linseed oil

在试验过程中,对热榨胡麻油的主要脂肪酸组成和含量也进行了分析,结果表明,热榨胡麻油主要脂肪酸组成与试验所用冷榨胡麻油相同,但含量有显著差异,其主要脂肪酸的含量分别为亚麻酸43.61 g/100 g、油酸15.50 g/100 g、亚油酸14.33 g/100 g、棕榈酸10.60 g/100 g、硬脂酸7.53 g/100 g,不饱和脂肪酸含量为73.44%。这可能是压榨工艺不同导致的,热榨法由于经过了胡麻籽的高温炒制工艺,破坏了部分热敏感物质,使不饱和脂肪酸发生不同程度的氧化,尤其是不饱和度最高的亚麻酸含量显著下降^[11],而冷榨法中胡麻籽不需要经过高温炒制,整个工艺过程中温度相对较低,不饱和脂肪酸相对不易被氧化^[12]。对于热榨胡麻油在贮存中主要脂肪酸含量的变化在之后的试验中没有进行,还有待于进一步分析测定。

2.2 胡麻油主要脂肪酸在贮藏过程中的变化

2.2.1 不饱和脂肪酸含量的变化 亚麻酸、亚油酸和油酸是胡麻油主要的不饱和脂肪酸,其中亚麻酸是胡麻油的主要营养成分。由图3可知,在60℃加速氧化的过程中,随着时间的延长,胡麻油中的亚麻酸、亚油酸和油酸含量均有一定程度的下降。当氧化到第14天时,胡麻油的亚麻酸、亚油酸和油酸含量分别为41.15%,12.77%,18.19%,分别下降了23.23%,22.91%,8.46%,下降比例的高低主要是由于脂肪酸的不饱和度(亚麻酸>亚油酸>油酸)所致。胡麻油脂肪

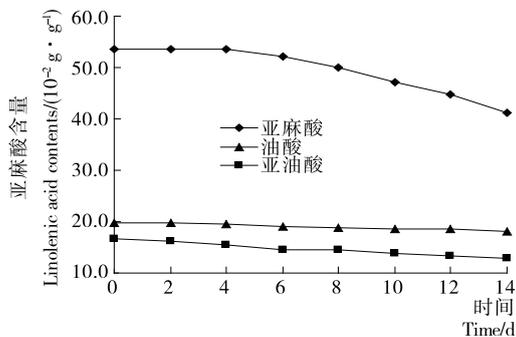


图 3 胡麻油贮藏过程中各不饱和脂肪酸含量的变化
Figure 3 Changes of every unsaturated fatty acids in linseed oil during storage

酸的氧化降解程度随不饱和度的增加而加深,因此对含有高不饱和度脂肪酸的油脂,在生产加工中应采取低温等工艺来提取。

2.2.2 饱和脂肪酸含量的变化 棕榈酸和硬脂酸是胡麻油中主要的两种饱和脂肪酸。由图 4 可知,随贮藏时间的延长,胡麻油中棕榈酸和硬脂酸的含量基本不变。说明胡麻油氧化变质主要是由不饱和脂肪酸引起的。

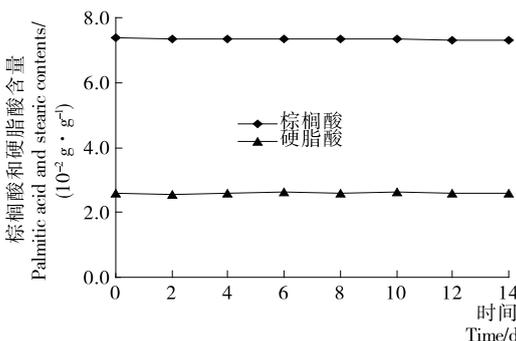


图 4 胡麻油贮藏过程中棕榈酸和硬脂酸含量的变化
Figure 4 Changes of stearic acid and linolenic acid contents in linseed oil during storage

2.3 胡麻油的过氧化值在贮藏过程中的变化

对同一批胡麻籽所得冷榨和热榨胡麻油进行贮藏中过氧化值的变化分析。由图 6 可知,冷榨和热榨胡麻油过氧化值的初始值都较低,分别为 2.53 mmol/kg 和 4.02 mmol/kg。随贮藏时间的延长,冷、热榨胡麻油的过氧化值整体呈增长趋势,与亚麻酸、亚油酸和油酸含量的变化呈负相关,说明胡麻油氧化主要来自不饱和脂肪酸的降解。当贮藏到第 14 天时,冷、热榨胡麻油的过氧化值分别为 40.93 mmol/kg 和 46.98 mmol/kg,未达到 GB 2716—2005 中关于食用油脂过氧化值最高限量 156 mmol/kg 的规定。在贮藏过程中胡麻油不饱和脂肪酸和过氧化值的变化呈现负相关性,这说明不饱和脂肪酸的变化可以作为判断胡麻油氧化程度的指标,两者负相关性的主要影响因素还有待于进一步研究;在贮藏过程中热榨胡麻油的过氧化值始终高于冷榨胡麻油,这可能是生产中热榨工艺的压榨温度相对较高所致。

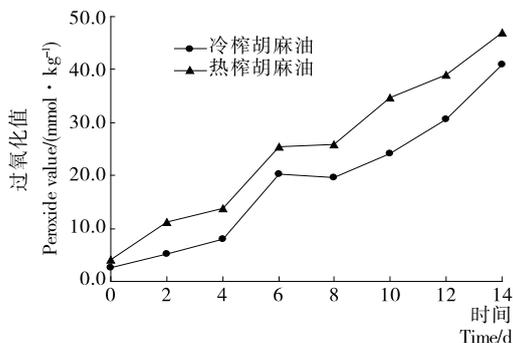


图 5 胡麻油贮藏过程中过氧化值的变化
Figure 5 Changes of peroxide value in the linseed oil during storage

3 结论

胡麻油中各主要脂肪酸的含量由大到小依次是亚麻酸、油酸、亚油酸、棕榈酸和硬脂酸;胡麻油不饱和脂肪酸含量高达 90.03%,其中亚麻酸的含量为 53.60%。在 60 °C 加速氧化的 14 d 内,随贮藏时间的延长,胡麻油中饱和脂肪酸含量基本不变,不饱和脂肪酸含量逐渐下降,且下降比例随脂肪酸不饱和度的增大而增大;当贮藏到第 14 天时,胡麻油亚麻酸的含量降低至 41.15%,保存率为 76.77%。试验结果还表明,在贮藏过程中胡麻油过氧化值的变化与不饱和脂肪酸含量的变化呈负相关,这说明不饱和脂肪酸的变化可以作为判断胡麻油氧化程度的指标,如何建立一个两者之间的理想模型来判定胡麻油的氧化程度还有待于进一步研究。

参考文献

- [1] 施树, 赵国华. 胡麻籽功能成分的研究与应用进展[J]. 中国食品添加剂, 2007(6): 117-119.
- [2] 魏长庆, 刘文玉, 许程剑. 胡麻籽活性成分应用研究进展[J]. 粮食与油脂, 2012, 25(4): 45-48.
- [3] 董丽华, 牛艳, 赵银宝, 等. 胡麻籽原料的质量品质对胡麻油品质的影响[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(10): 5 838, 5 957.
- [4] 王常青, 任海伟, 张国华. 亚麻籽油精炼过程中脂肪酸和 V_E 的变化分析[J]. 中国油脂, 2008, 33(3): 14-16.
- [5] 李高阳, 丁霄霖. 亚麻籽油中脂肪酸成分的 GC—MS 分析[J]. 食品与机械, 2005, 21(5): 30-32.
- [6] 曲永洵. 谈谈油脂的保健功能[J]. 中国油脂, 2005(5): 39-40.
- [7] 赵利, 党占海, 李毅, 等. 亚麻籽的保健功能和开发利用[J]. 中国油脂, 2006, 31(3): 71-74.
- [8] 徐星. 植物油氧化过程中脂肪酸和挥发性成分变化的研究[D]. 浙江: 浙江工商大学, 2012.
- [9] 高艺恬, 赵丽梅, 盛明, 等. GC 和 GC—MS 法测定注射用大豆油中脂肪酸组成及含量[J]. 沈阳药科大学学报, 2013, 30(9): 704-708.
- [10] 曹庆云, 周武艺, 朱贵钊, 等. 气相色谱测定羊瘤胃液中挥发性脂肪酸方法研究[J]. 中国饲料, 2006(24): 26-28.
- [11] 金超, 彭昕, 侍银宝, 等. 制油及精炼工艺对茶油中苯并(a)芘的影响[J]. 食品与机械, 2013, 29(6): 30-33.
- [12] 杨建远, 陈芳, 宋沥文, 等. 亚茶籽油提取技术研究进展[J]. 食品与机械, 2016, 32(2): 183-187.