

冬瓜皮提取物对油脂的抗氧化作用研究

吴欣秀¹,王海凤²,李娜¹,王璐¹,王俊斌^{1,3}

- (1. 天津农学院 基础科学学院,天津 300384;
2. 天津农学院 农业分析测试中心,天津 300384;
3. 天津农学院 化学实验教学中心,天津 300384)

摘要:以冬瓜皮为原料,应用超声波法提取多酚和黄酮类物质并进行测定,以过氧化值、酸价和丙二醛含量为氧化稳定性指标,研究冬瓜皮提取物对亚麻油和猪油的抗氧化作用。结果表明:冬瓜皮提取物可以有效地延缓亚麻油和猪油的氧化,抗氧化能力随着提取物添加量的增加而增强,但小于同浓度二丁基羟基甲苯的抗氧化能力。

关键词:冬瓜皮;多酚;黄酮;油脂;抗氧化

中图分类号:TS 202.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2016)01-0037-03

Antioxidative effects of extracts from wax gourd peels on oils and fats

WU Xin-xiu¹, WANG Hai-feng², LI Na¹, WANG Lu¹, WANG Jun-bin^{1,3}

- (1. College of Basic Sciences, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384;
2. Center for Agricultural Analysis and Measurement, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384;
3. Chemistry Experiment Teaching Center, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384)

Abstract: In this paper, total polyphenols and flavanones from wax gourd peels were extracted using ultrasonic extraction method, and the contents were determined. Further, the effect of the wax gourd peels extracts on the antioxidant capacity of flax seed oil and lard were detected with peroxide value, acid value and malonaldehyde content as oxidation stability indexes. The results showed that wax gourd peels extract can effectively delay oxidation of oil and lard, and the antioxidant activity increased with the amount of wax gourd peels extracts increasing. The antioxidant activity of crude extracts was less than butylated hydroxytoluene.

Key words: wax gourd peels; polyphenol; flavanone; oils and fats; antioxidation

食用油脂在储存期间受光、热、氧气和微生物等的影响会发生氧化变化,导致营养物质流失和品质降低,严重的甚至因产生有毒物质而无法食用^[1]。油脂氧化过程中主要产生氢过氧化物、羟自由基和单线态氧等产物,食品工业上通常采用加入抗氧化剂的方法来解决这一问题^[2]。目前市场上广泛使用的是合成抗氧化剂,主要有丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)、没食子酸丙酯(PG)、叔丁基对苯二酚(TBHQ)等。但一些研究表明合成抗氧化剂可抑制体内代谢酶活性,过量食用甚至会致畸、致癌,其安全性越来越受到质疑^[3-5]。因此,合成抗氧化剂已在许多国家禁止或限制使用。随着人们健康意识不断增强,用安全高效的天然抗氧化剂来代替合成抗氧化剂成为必然趋势。除了抗氧化效率,成本高低也是生产天然抗氧化剂必须要考虑的问题。日常生活中,一些水果和蔬菜的皮、籽、柄等部位因无法食

用而成为废弃物。很多果蔬废弃物含有黄酮、多酚、生物碱和多糖等物质,具有较强的抗氧化活性。通过加强科学研究和技术开发应用,这些废弃物将实现变废为宝,成为有价值的“副产品”。

冬瓜属于被子植物门、双子叶植物纲、葫芦目、葫芦科,全国各地均有栽培。其果实富含碳水化合物、蛋白质、维生素以及膳食纤维等营养成分,具有产量高、耐贮运、热量低等特点,而且它还具有利尿、清热、化痰等功效。长期以来,冬瓜一直被奉为一种价廉物美、药食兼用的佳品而受到消费者的青睐^[6-7]。根据我国居民的食物加工习惯,冬瓜皮在烹饪前都会被去掉,最终以餐厨垃圾的形式抛弃。这不仅造成污染和浪费,而且极大地降低了冬瓜的综合利用价值。康如龙等(2013)用不同溶剂萃取冬瓜皮中抗氧化物质,并测定了这些提取物对自由基的清除能力,证明冬瓜皮具有较强的抗氧化活性^[8]。但目前对冬瓜皮抗氧化性能的研究十分有限,冬瓜皮中抗氧化成分及其应用价值是亟待阐明的问题。本文对冬瓜皮中抗氧化物质进行了提取和测定,并初步探

收稿日期:2015-07-16

基金项目:天津市国家级大学生创新创业训练计划项目(201410061012)

作者简介:吴欣秀,1993年出生,女,本科生。

通讯作者:王俊斌,1979年出生,男,副研究员。

讨了冬瓜皮粗提取物对油脂抗氧化性的影响,以期为冬瓜的深加工利用提供有价值的参考依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

冬瓜购于天津当地农贸市场。将表面洗净晾干,取瓜皮在阴凉处自然干燥后粉碎,过80目筛的粉末待用。未添加抗氧化剂的精炼亚麻油由呼和浩特市和盛园粮油有限责任公司提供,猪油为市售新鲜猪板油炼制而成。

1.2 主要仪器与试剂

P180H型超声波提取仪,德国ELMA公司;R-215型旋转蒸发仪,瑞士BUCHI公司;FD-1B-50型冷冻干燥机,北京比朗实验设备有限公司;BPH-9042型恒温培养箱,上海一恒科学仪器有限公司;UV-1800型紫外可见分光光度计,岛津(苏州)仪器有限公司。

芦丁标准品和没食子酸标准品购自中国药品生物制品检定所,Folin-酚试剂购自北京鼎国昌盛生物技术公司,其他试剂均购自天津市北方天医试剂公司。

1.3 实验方法

1.3.1 提取方法

将样品干粉末20g加入到100mL 65%乙醇中,超声功率220W,温度45℃提取30min后再浸提4h,对提取液进行过滤,滤液用旋转蒸发仪在50℃蒸干。提取物经冷冻干燥后于-20℃保存备用。

1.3.2 总酚含量测定

参考Folin-Ciocalteu法^[9]测定总酚含量。配制0、100、200、300、400、500 μg/mL系列浓度梯度没食子酸标准溶液。在试管内加入没食子酸标准溶液1mL和10% Folin-酚试剂5mL,反应6min,加入4mL 7.5% Na₂CO₃溶液,放置60min,在765nm波长下测定吸光度。准确称取冬瓜皮粗提取物,稀释适当的倍数,得到样品液。用不添加没食子酸的空白溶液作为参比液,于765nm处测定吸光度。总酚含量以每毫克冬瓜皮提取物中没食子酸的微克数表示,即μg没食子酸/mg提取物。

1.3.3 总黄酮含量的测定

采用NaNO₂-Al(NO₃)₃-NaOH法测定总黄酮^[10]。以芦丁为对照品,用芦丁含量作为横坐标,一定浓度下所对应的吸光度为纵坐标作标准曲线。准确称取冬瓜皮粗提取物,溶解于10mL的70%乙醇溶液,稀释适当的倍数,得到样品液。用不加芦丁的空白溶液作为参比液,于510nm处测定吸光度。总黄酮含量(mg/g)以每g冬瓜皮提取物中总黄酮mg数表示。由标准曲线求得总黄酮含量(mg/g)=萃取物中总黄酮质量/原料干重。

1.3.4 抗氧化效果评价

按照油重的0.01%、0.02%、0.04%和0.08%

将冬瓜皮提取物加入亚麻油和猪油中,不加提取物的油脂为空白对照组,另一份添加0.02% BHT为对照组。将添加物与油样混合均匀,置于60℃的恒温箱中避光放置,每隔24h搅拌1次,定时取样检测。

1.3.5 油脂过氧化值的测定

取油样2.5g,按照GB/T 5538—2005^[11]方法测定亚麻油和猪油的过氧化值(POV),POV以mmol/kg表示。

1.3.6 亚麻油酸价的测定

按照GB/T 5009.37—2003^[12],采用碱滴定法测定油样的酸价(AV)。将5g油样溶解在50mL中性乙醚-乙醇(2:1,v/v)溶剂中,混合均匀。以酚酞作为指示剂,用0.05mol/L的KOH滴定。

1.3.7 猪油中丙二醛含量测定

按照GB/T 5009.181—2003方法^[13]测定。以吸光度值表示丙二醛(MDA)含量,其值越大,表示氧化程度越严重。

2 结果与分析

2.1 冬瓜皮提取物中多酚和黄酮含量

多酚和黄酮广泛存在于植物体内,通过抑制自由基的形成、终止自由基链式反应的发生来发挥抗氧化作用^[14]。利用标准没食子酸溶液与Folin-酚试剂进行反应,以吸光度(y)对浓度(x)进行线性回归,得标准回归方程 $y = 0.0008x + 0.0049$, $R^2 = 0.9992$ 。据此计算冬瓜皮总多酚含量是72.36 μg没食子酸/mg(干基)。以芦丁为标准品,得标准曲线回归方程为 $y = 0.0057x + 0.0018$,相关系数 $R^2 = 0.9986$ 。经测定,冬瓜皮总黄酮含量是7.44 mg/g(干基)。

2.2 不同浓度冬瓜皮提取物对油脂POV的影响

不同浓度冬瓜皮粗提取物对亚麻油和猪油POV变化的影响如图1~图2所示。实验结果表明,随着实验时间的增加,油样的POV值一直呈上升趋势。空白油样因不添加抗氧化剂,其POV值随时间增大幅度明显。添加不同浓度提取物的油样POV值均比空白样品的POV值小,表明其氧化程度比空白油样要小,说明冬瓜皮粗提取物能有效地抑制亚麻油和猪油的氧化。由图1~图2可以看出,当冬瓜皮粗提取物添加量为0.01%~0.02%时,就表现出较明显的抗氧化作用。冬瓜皮粗提取物浓度越大,处理相同天数时油样的POV增幅越小,说明其抗氧化性与剂量成正比关系。冬瓜皮粗提取物添加量为0.04%时,对猪油抗氧化作用与添加0.02% BHT的抗氧化作用相近,说明二者的抗氧化能力是相近的。而在亚麻油中,0.02% BHT的抗氧化作用比0.04%冬瓜皮粗提取物更强,仅略低于0.08%冬瓜皮粗提取物。相比较而言,冬瓜皮粗提取物对猪油抗氧化效果好于亚麻油。

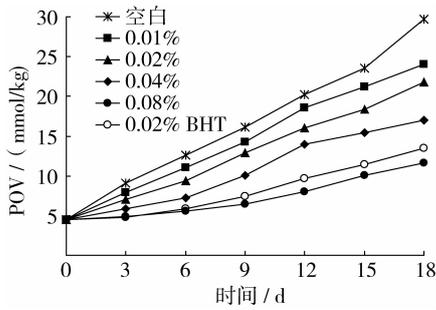


图1 冬瓜皮提取物和BHT对亚麻油POV的影响

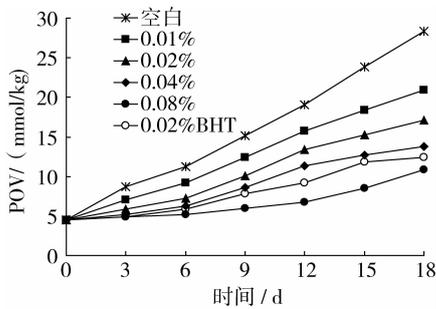


图2 冬瓜皮提取物和BHT对猪油POV的影响

2.3 不同浓度冬瓜皮提取物对亚麻油AV的影响

酸价也称酸值,用来衡量油脂氧化分解产生游离脂肪酸的多少,通常伴随油脂氧化所产生的过氧化物的分解产物的增多而升高。不同浓度冬瓜皮粗提物对亚麻油AV的影响见图3。由图3可知,在油脂氧化初期,AV不高,随着氧化持续加剧,空白油样AV大幅升高。各浓度冬瓜皮粗提物明显抑制了亚麻油氧化过程中游离脂肪酸的生成,导致AV升高幅度明显变缓。0.02% BHT对亚麻油氧化过程中游离脂肪酸生成的抑制作用介于0.04%和0.08%冬瓜皮粗提物之间。

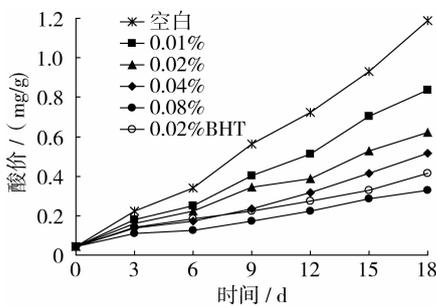


图3 冬瓜皮提取物和BHT对亚麻油AV的影响

2.4 不同浓度冬瓜皮提取物对猪油中MDA的影响

MDA是油脂被氧化后的产物,它可以与硫代巴比妥酸反应生成有色产物,吸光度值表示油脂氧化程度,值越大,氧化程度越严重。不同抗氧化剂对猪油产生MDA的影响见图4,所有组油样产生的MDA含量均随着保温时间的增加而增加,添加冬瓜皮提取物和BHT可有效抑制MDA产生。处理组和对比组对MDA生成抑制作用均优于空白组。图4结果

表明,在前6 d,添加抗氧化剂的猪油MDA维持较低水平,且各添加组间差别不大。在第9 d以后,0.02% BHT和0.08%冬瓜皮粗提物对猪油氧化的抑制作用相当,且抑制作用要明显优于其他处理组。在氧化作用后期,MDA含量增加的趋势变缓,可能是因为部分MDA被氧化转变成羧酸。

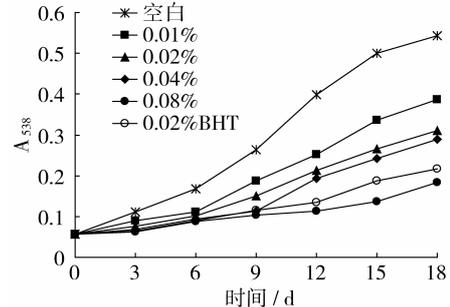


图4 冬瓜皮提取物和BHT对猪油MDA含量的影响

3 结论

本研究以超声波法提取冬瓜皮中的抗氧化物质,并测定多酚和黄酮类物质含量。将所提取的粗提物以不同浓度应用于油脂的抗氧化研究。结果显示冬瓜皮粗提物对亚麻油和猪油都有较好的抗氧化作用,在高温氧化过程中明显抑制油脂POV、AV和MDA含量的增加速度,并且呈现明显的浓度效应。冬瓜皮提取物和BHT均可延缓油脂氧化,但冬瓜皮提取物的抗氧化效果不及同浓度的BHT,这与提取物的成分、纯度和油溶性都有一定关系。

参考文献:

- [1] Mohdaly A A A, Sarhan M A, Mahmoud A, et al. Antioxidant efficacy of potato peels and sugar beet pulp extracts in vegetable oils protection[J]. Food chemistry, 2010, 123(4): 1019-1026.
- [2] 岳振峰, 谢丽琪. 油脂及其制品中BHA, BHT, PG和TBHQ快速测定方法的研究[J]. 食品与发酵工业, 2002, 28(10): 49-52.
- [3] 李书国, 赵文华, 陈辉. 食用油脂抗氧化剂及其安全性研究进展[J]. 粮食与油脂, 2006(5): 34-37.
- [4] Van Esch G J. Toxicology of tert-butylhydroquinone (TBHQ) [J]. Food and Chemical Toxicology, 1986, 24(10): 1063-1065.
- [5] 杨洋, 阮征. 国内外天然食品抗氧化剂的研究进展[J]. 食品科学, 2002, 23(10): 137-138.
- [6] 张斌, 武杰, 许晖. 冬瓜资源的研究现状及发展前景[J]. 中国食物与营养, 2009(5): 19-21.
- [7] 邹宇晓, 徐玉娟, 廖森泰, 等. 冬瓜的营养价值及其综合利用研究进展[J]. 中国果菜, 2006(5): 46-47.
- [8] 康如龙, 刘倩, 苏小建, 等. 冬瓜皮提取物抗氧化性活性的研究[J]. 食品科技, 2013, 38(3): 218-222.
- [9] Singleton V L, Rossi J A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents[J]. American journal of Enology and Viticulture, 1965, 16(3): 144-158.
- [10] 江丽, 蒋立科, 陈科文. 笋壳黄酮提取工艺及对油脂抗氧化性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(1): 146-151.
- [11] GB/T 5538-2005, 动植物油脂 过氧化值测定[S].
- [12] GB/T 5009.37-2003, 食用植物油卫生标准的分析方法[S].
- [13] GB/T 5009.181-2003, 猪油中丙二醛的测定[S].
- [14] 郑瑞生, 封辉, 戴聪杰, 等. 植物中抗氧化活性成分研究进展[J]. 中国农学通报, 2010, 26(9): 85-90.