

米糠油提取物对共轭亚油酸的抗氧化作用研究

严梅荣, 施仰周, 伏娜, 杨捷

(南京财经大学 江苏省粮油品质控制及深加工技术重点实验室, 江苏 南京 210003)

摘 要: 本文采用乙醇, 异丙醇和乙酸乙酯为溶剂提取米糠油, 得到富含天然抗氧化剂的米糠油提取物, 其提取率分别为 26.8%, 67.1% 和 82.8%。将提取物添加到共轭亚油酸中进行 60℃ 氧化试验, 结果表明, 虽然不同溶剂的提取物显示不同的抗氧化活性, 但对于 CLA 的抗氧化效果均优于 BHT, 其中以异丙醇提取物的抗氧化效果最好, 表明米糠油的异丙醇提取物可以作为 CLA 良好的天然抗氧化剂。

关键词: 米糠油; 提取; 共轭亚油酸; 抗氧化剂

Study on Antioxidative Effects of Rice Bran Oil Extracts on Conjugated Linoleic Acid

YAN Mei-rong, SHI Yang-zhou, FU Na, YANG Jie

(Jiangsu Province Key Laboratory of Grain and Oil Quality Control and Deep Processing, Nanjing University of Finance and Economics, Nanjing 210003, China)

Abstract: Natural antioxidant enriched rice bran oil extracts were obtained by extracting rice bran oil with ethanol, isopropanol and ethyl acetate. The yields of extraction were 26.8%, 67.1% and 82.8% respectively. The extracts were added into conjugated linoleic acid (CLA) for oxidation test at 60℃. Results show that although different extracts have different antioxidant activity for CLA, they all have higher activity than BHT has. And among them the isopropanol extract has the highest activity. It is clear that the isopropanol extract can be used as a good natural antioxidant to protect CLA from oxidation.

Key words: rice bran oil; extraction; conjugated linoleic acid; antioxidant

中图分类号: R151.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)08-0103-04

共轭亚油酸 (Conjugated Linoleic Acid, 缩写为 CLA) 是亚油酸位置异构体和几何异构体的总称, 其中两个双键共轭并主要位于 C₉, C₁₁ 位或 C₁₀, C₁₂ 位。CLA 主要存在于反刍动物的奶和肉制品中^[1], 但在人体血液、组织和乳中, 也检测到低浓度的 CLA^[2]。动物试验发现 CLA 具有抗癌、抗动脉粥样硬化、增强免疫和减肥等多种生理作用^[3~5], 因而具有重要保健和临床意义, 在功能食品和医药方面应用潜力巨大。CLA 的氧化稳定性是应用过程中需要研究的重要性质, 虽然文献对于 CLA 的氧化稳定性以及是否属于抗氧化剂等问题尚存在分歧^[6], 最近几年来, 随着 CLA 生理活性作用的不断发现以及商品 CLA 的出现, 对于防止 CLA 氧化, 延长产品货架寿命的研究开始有所重视, 陆续出现一些研究报道。例如 yang 等^[7]报道从绿茶中提取茶多酚防止 CLA 氧化, 其效果好于 BHT。Pank 等^[8]研究将 CLA 与环糊精反应制取 CLA/环糊精包络物, 可以提高 CLA 的氧化稳定性。α、β、γ 三种环糊精形成的包络物均有稳定 CLA 作用。

米糠是糙米碾白加工过程的副产物, 约占糙米重量 5%~7%。据报道, 米糠能够降低血清总胆固醇和低密度脂蛋白胆固醇含量, 增加高密度脂蛋白胆固醇含量^[9]; 具有降低血脂^[10,11], 调节血糖^[12], 预防癌症和脂肪肝^[11]等多种保健功能。米糠含有 12%~23% 的脂肪, 米糠油的脂肪酸组成中油酸约占 40%, 亚油酸约占 34%。米糠油被认为是植物油中降低血清胆固醇效果最明显的一种油脂。米糠油中含有 γ-谷维素、生育酚和生育三烯酚等多种天然抗氧化剂, 其中 γ-谷维素为米糠油特有, 生育三烯酚在许多反应体系中具有比生育酚更好的抗氧化性能^[13]。这些天然抗氧化剂不仅增强了米糠油的氧化稳定性, 也是米糠油具有生理活性的重要原因^[14]。近年来已有将米糠油作为抗氧化剂稳定大豆油、菜籽油等食用植物油的报道^[15]。为了提高米糠油的抗氧化性能, 本文研究使用有机溶剂提取米糠油, 以获取富含抗氧化剂的米糠油提取物, 并试验其对共轭亚油酸的抗氧化效果。

1 材料与方法

收稿日期: 2005-07-09

作者简介: 严梅荣 (1947-), 男, 教授, 研究方向为谷物化学。

1.1 材料

新鲜米糠, 南京六合城西米厂。

葵花籽油, 上海佳裕食品有限公司。

1.2 试剂及仪器

1.2.1 试剂

正己烷, 乙醇, 异丙醇, 乙酸乙酯, 氢氧化钾, 丙二醇, 盐酸, 氯化钠, 无水硫酸钠, 碘化钾, 三氯甲烷, 冰乙酸, 硫代硫酸钠等。

1.2.2 仪器

微波炉, 恒温水浴锅, 旋转蒸发器, 循环水式多用真空泵, HY-4 振荡器, HG303-3A 电热恒温培养箱, UV-2401PC 分光光度计, 电子天平等。

1.3 方法

1.3.1 米糠微波稳定化^[16]

新鲜米糠过 40 目筛, 加水调制成 20% 含水率, 取 40g 加入直径为 9cm 的耐热玻璃容器内, 于 650W 微波功率下加热一定时间使其稳定化。

1.3.2 米糠油的提取

微波稳定化米糠加入五倍量正己烷, 室温振荡提取 1h, 过滤, 提取液在旋转蒸发器中减压蒸去溶剂后得到米糠油。

1.3.3 溶剂提取获得富含抗氧化剂的米糠油提取物

50g 米糠油中加入 150g 有机溶剂, 室温搅拌 30min 后静止, 分层, 下层油层中再加入三倍重量的有机溶剂, 室温重复搅拌提取及静止分层, 合并两次有机溶剂提取液, 于 50℃ 水浴真空蒸馏除去溶剂, 得到富含天然抗氧化剂的米糠油提取物。所用有机溶剂分别为乙醇, 异丙醇和乙酸乙酯, 在下文中分别称为乙醇提取物, 异丙醇提取物和乙酸乙酯提取物。

1.3.4 CLA 的合成^[17]

2000ml 四口烧瓶中加入 150g 氢氧化钾和 450g 丙二醇, 通入氮气并加热搅拌溶解。加热至 110℃ 后加入葵花籽油 300g, 升温至约 170℃, 保持此温度反应 3h。反应结束冷却至室温, 加盐酸调节 pH 至中性, 搅拌 15min, 再调节 pH ≈ 3。加入 100ml 水并继续搅拌 5min, 反应物转移到分液漏斗, 用 500ml 正己烷分三次提取, 弃去水层, 合并提取液, 分别用 5% NaCl 溶液和水洗涤三次, 正己烷溶液用无水硫酸钠干燥后, 在旋转蒸发器中减压蒸去溶剂, 得到 CLA。

1.3.5 米糠油提取物对 CLA 的抗氧化性能试验

将 CLA、CLA+10% 米糠油、CLA+10% 乙醇提取物、CLA+10% 异丙醇提取物、CLA+10% 乙酸乙酯提取物和 CLA+200ppmBHT 六个样品置于 60℃ 恒温培养箱加速氧化, 定时取样测定其过氧化值。

1.3.6 过氧化值测定

按 GB/T5538-1995 方法测定。

2 结果与讨论

2.1 CLA 的合成

利用红花油等亚油酸含量高的植物油为原料, 通过碱性异构化合成 CLA 是目前大量生产 CLA 的最经济方法, 文献大多报道以红花油为合成原料, 本文考虑到向日葵油便宜易得, 故试验使用向日葵油为原料, 并成功合成了 CLA。这两种植物油除了亚油酸含量较高外, 其杂质含量也较少。大豆油中亚油酸含量虽然也较高且价廉易得, 但较少使用, 其含有的甾醇和磷脂在反应时易形成胶状物和聚合物堵塞管道, 也会影响产物风味^[18]。本实验方法合成的 CLA 的紫外光谱见图 1。CLA 分子中存在共轭双键, 因而在 233nm 处有最大吸收。反应温度对 CLA 的得率影响较大, 反应温度低于 150℃ 时, 未共轭的脂肪酸含量增加。

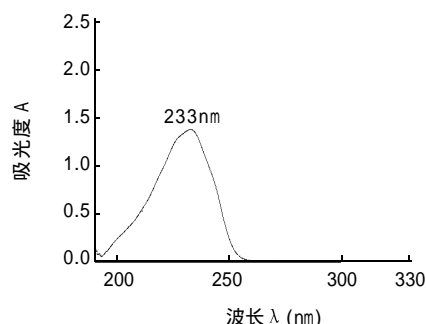


图 1 CLA 的紫外吸收谱图

Fig.1 Ultraviolet absorption spectrum of CLA

2.2 溶剂提取米糠油抗氧化剂

利用乙醇, 异丙醇和乙酸乙酯分别从 50g 米糠油提取富含抗氧化剂, 得到的米糠油提取物的质量和提取百分率见表 1。

表 1 不同有机溶剂提取得到米糠油提取物的质量(克)和提取百分率
Table 1 Amount and percentage of extracts from rice bran oil with different organic solvents

溶剂		
乙醇	异丙醇	乙酸乙酯
13.41(26.8%)	33.56(67.1%)	41.42(82.8%)

上述结果表明提取百分率与有机溶剂的性质有关, 乙醇和异丙醇分子量小于乙酸乙酯, 且分子极性大于原始米糠油, 使得米糠油提取物的提取百分率小于乙酸乙酯。基于同样的原因, 乙醇的提取百分率又明显小于异丙醇。从上述提取百分率结果可知, 减小有机溶剂的极性有利于提高提取百分率, 但是溶剂极性的减小将

使提取液和剩余油液之间难以分层。

2.3 不同溶剂提取物对CLA的抗氧化作用

在CLA中分别添加原始米糠油、米糠油的乙醇、异丙醇和乙酸乙酯提取物以及BHT, 于60℃下加速氧化, 在23日中测得的过氧化值如图2所示。

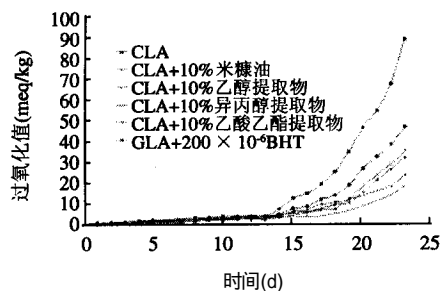


图2 不同溶剂提取物和BHT对CLA的过氧化值的影响

Fig.2 Effect of extracts with different solvents and BHT on peroxide value of CLA

图2表明, 所有试验物质对于CLA均有程度不同的抗氧化作用, 其抗氧化效果的次序依次为: 异丙醇提取物>乙醇提取物>原始米糠油>乙酸乙酯提取物>BHT。米糠油和所有溶剂提取物的过氧化值小于相应BHT的过氧化值, 这表明米糠油及其溶剂提取物可以较好地对CLA起到抗氧化作用。BHT为合成抗氧化剂, 其在食品中的使用量基于安全因素受到法规限制, 而米糠油及其溶剂提取物为天然抗氧化剂, 可以较多量的添加, 而且它们本身还具有营养保健作用, 添加后还可能与CLA的生理活性互补, 产生功能更强、价值更高的新型保健营养食品, 目前尚未发现该方面的研究报道。本试验中米糠油及其溶剂提取物的抗氧化作用也可能与其较大的添加量有关。图2显示原始米糠油对CLA的抗氧化作用大于乙酸乙酯提取物。虽然乙醇, 异丙醇和乙酸乙酯三种溶剂对米糠油的提取百分率以乙酸乙酯最高, 但可能乙酸乙酯对于米糠中的抗氧化剂的提取效率低, 致使该提取物的抗氧化效果反而不及原始米糠油。异丙醇提取物的提取百分率较高, 且对于CLA的抗氧化效果也好于乙醇提取物, 说明异丙醇的极性比较适合作为提取溶剂富集浓缩米糠油中的抗氧化剂, 因而使用异丙醇可以得到具有实用价值的米糠油提取物产品, 其对于CLA的互补生理保健功能有待于进一步研究开发。

3 结论

3.1 使用乙醇, 异丙醇和乙酸乙酯等有机溶剂提取富集米糠油中的抗氧化剂, 得到的提取物的得率分别为26.8%, 67.1%和82.8%。

3.2 使用BHT和不同溶剂提取物对CLA进行抗氧化试

验, 其对于CLA的抗氧化效果依次为: 异丙醇提取物>乙醇提取物>原始米糠油>乙酸乙酯提取物>BHT。

3.3 异丙醇的极性比较适合作为提取溶剂富集浓缩米糠油中的抗氧化剂, 其提取物中的天然米糠油抗氧化剂不仅对于CLA具有抗氧化作用, 还具有多种营养保健功能, 其与CLA的生理活性互补作用将有待于进一步研究开发。

参考文献:

- [1] Chin S F, Liu W, Storkson J M, et al. Dietary sources of conjugated dienoic isomers of linoleic acid, a newly recognized class of anticarcinogens[J]. J Food Compos Anal, 1992, (5): 185-197.
- [2] Cawood P, Wichens D G, Iversen S A, et al. The nature of diene conjugation in human serum, bile and duodenal juice[J]. FEBS Lett, 1983, 162: 239-243.
- [3] Lee K N, Kritchevsky D, Pariza M W. Conjugated linoleic acid and atherosclerosis in rabbits[J]. Atherosclerosis, 1994, 108: 19-25.
- [4] Dugan M E R, Aalhus J L, Schaefer A L, et al. The effects of conjugated linoleic acid on fat to lean repartitioning and feed conversion in pigs[J]. Can J Anim Sci, 1997, 77: 723-725.
- [5] Cook M E, Miller C C, Park Y, et al. Immune modulation by altered nutrient metabolism: Nutritional control of immune-induced growth depression[J]. Poultry Sci, 1993, 72: 1301-1305.
- [6] Chen J F, Tai C Y, Chen Y C, et al. Effects of conjugated linoleic acid on the degradation and oxidation stability of model lipids during heating and illumination[J]. Food Chemistry, 2001, 72: 199-206.
- [7] Yang L, Leung L K, Huang Y, et al. Oxidative stability of conjugated linoleic acid isomers[J]. J Agric Food chem, 2000, 48: 3072-3076.
- [8] Park C W, Kim S J, Park S J, et al. Inclusion complex of conjugated linoleic acid (CLA) with cyclodextrins[J]. J Agric Food chem, 2002, 50: 2977-2983.
- [9] Wilson T A, Ausman L M, Lawton C W, et al. Comparative cholesterol lowering properties of vegetable oils: beyond fatty acids[J]. Journal of the American College of Nutrition, 2000, 19(5): 601-607.
- [10] 龚院生, 姚惠源. 米糠中活性因子 γ -谷维醇降血脂功能研究[J]. 粮食与饲料工业, 2000, (8): 37.
- [11] Jariwalla R J. Rice-bran products: phytonutrients with potential application in preventive and clinical medicine[J]. Drugs under Experimental and Clinical Research, 2001, 27(1): 17-26.
- [12] Qureshi A A, Sami S A, Khan F A. Effect of stabilized rice bran, its soluble and fiber fractions on blood glucose levels and serum lipid parameters in humans with diabetes mellitus types I and II[J]. Journal of Nutritional Biochemistry, 2002,

与浓缩苹果汁后混浊有关的蛋白质组成分析

李娜, 李全宏*, 蔡同一
(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘要: 从新鲜苹果和浓缩苹果汁中分离纯化蛋白质, 用肽质量指纹谱对其进行鉴定, 测定氨基酸组成和多酚及多糖的含量, 结果表明, 新鲜苹果蛋白的主要组分为 Thaumatin-like protein 1, 是一糖蛋白, 其疏水性氨基酸含量高, 易引起苹果汁的后混浊。浓缩苹果汁中蛋白组分比较复杂, 在贮存过程中与多酚及多糖发生结合, 使分子量增大, 其分子量均大于新鲜苹果蛋白。

关键词: 浓缩苹果汁; 蛋白质; 肽质量指纹谱; 氨基酸分析

Study on Amino Acid Analysis and Characteration of Protein Involved in Post-haze of Apple Juice Concentrate

LI Na, LI Quan-hong*, CAI Tong-yi
(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: The purpose of this study was to isolate and purify proteins from fresh apple and apple juice concentrate, identify these proteins by peptide mass fingerprinting, determine the total polyphenol and polysaccharide content, and amino acid analysis. The results shows that Thaumatin-like protein 1 is one of the major protein constituents of fresh apple fruit, it is a glycoprotein and rich in hydrophobic amino acid, it is readily cause post-haze in apple juice. Proteins in apple juice concentrate were more complex, it is combined with polyphenol and polysaccharide and made molecular accelerate, and cause post-haze finally.

Key words: apple juice concentrate; protein; peptide mass fingerprinting; amino acid analysis

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)08-0106-05

苹果及苹果汁中的蛋白质含量很少, 但是蛋白质与浓缩苹果汁的后混浊有着重要的关系。蛋白质形成混浊的机理除了蛋白质热变性聚合以外, 主要是由于蛋白质与酚类物质形成了蛋白质——酚类化合物的大分子聚合

物, 这也是迄今为止最难控制的混浊^[1], 蛋白质与花青素相互作用, 特别是氧化、聚合, 导致了蛋白质——酚类聚合物的形成。

现代工艺使用液化酶, 溶解了部分细胞壁的糖蛋白

收稿日期 2005-05-28

*通讯作者

作者简介: 李娜(1972-), 女, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工与贮藏工程。

13: 175-187.

- [13] 唐传核. 米糠油来源生育三烯酚生理功能作用[J]. 粮食与油脂, 2002, (2): 35-36.
- [14] Jariwalla R J. Rice-Bran products: phytonutrients with potential applications in preventive and clinical medicine[J]. Drugs under Experimental and Clinical Research, 2001, 27(1): 17-26.
- [15] Taylor J B, Richar T M, Wilhelm C L, et al. Rice bran oil

antioxidant [P]. US 5552167, 1996, 11.

- [16] 严梅荣, 顾华孝, 马云, 等. 微波加热稳定米糠研究[J]. 中国粮油学报, 2002, 17(4): 28-31.
- [17] Iwata T, Kamegai T, Sato Y, et al. Method for Producing Conjugated Linoleic Acid [P]. US 5986116, 1999, 11.
- [18] Saebo A, Skarie C, Jerome D, et al. Conjugated linoleic acid compositions and methods of making same [P]. US 6410761, 2002, 6.