

杜仲油的抗氧化贮藏试验

马柏林, 赵德义, 张康健, 梁淑芳*

(西北农林科技大学, 陕西 杨陵 712100)

摘要:分析了天然维生素E和槲皮素对杜仲原油的抗氧化贮藏效果。结果表明,在分别进行的18个月和24个月的常温贮藏试验中,天然维生素E对陈种杜仲原油和新种杜仲原油都有较好的抗氧化效果,是杜仲原油的高效安全抗氧化剂。槲皮素对杜仲原油有更高的抗氧化活性,需研究解决其在杜仲油中的溶解度偏低的问题。贮藏过程中,杜仲原油的酸值受抗氧化剂的影响较小,受杜仲种子新鲜程度的影响较大。

关键词:杜仲油;天然维生素E;槲皮素;抗氧化

中图分类号:S789.9

文献标识码:A

文章编号:1001-7461(2006)03-0116-04

Storing Test on Antioxidation of *Eucommia* Oil

MA Bai-lin, ZHAO De-yi, ZHANG Kang-jian, LIANG Shu-fang

(Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: The antioxidation storage effect of eucommia crude oil added natural vitamin E or quercetin was examined. The result showed that the natural vitamin E had good antioxidant activity to eucommia crude oil from fresh seeds and from old seeds through storage of 18 months and 24 months separately in normal temperature. Natural vitamin E was a highly active and safe antioxidant to eucommia crude oil. Quercetin had better antioxidant activity to eucommia crude oil. The low solubility of quercetin in eucommia oil needs to be resolved. In storage, the influence of antioxidant to acid value of eucommia crude oil was faintish and the influence of freshness degree of seeds was notable.

Key words: *Eucommia* oil; natural vitamin E; quercetin; antioxidation

杜仲油是一种以 ω -3多不饱和脂肪酸(PUFA) α -亚麻酸为主要成份的天然植物食用油脂。 ω -3系列不饱和脂肪酸是维系人类脑进化的核心生命物质。尤其是 ω -3系多不饱和脂肪酸的母体 ω -3亚麻酸,它的代谢物DHA和EPA是组成神经细胞膜的重要成分,能促进脑内核酸(DNA和RNA)及新蛋白的合成^[1]。由于 α -亚麻酸不饱和度较高,易被空气中的氧气氧化^[2],并伴随产生对人体危害极大的过氧化物^[3]。因此,在杜仲油的加工及贮藏过程中,防止不饱和脂肪酸的自动氧化进程将是保证优质品质一个不容忽视的问题^[4]。为延缓自动氧化过程,提高其保存期,延长货架寿命,在杜仲油中添加适宜的抗

氧化剂是一种十分简便有效的方法。添加天然低毒的新型抗氧化剂已成为趋势。维生素E(V_E)是安全高效的天然抗氧化剂^[5~7]。本研究选用新型天然抗氧化剂维生素E用于杜仲油的抗氧化试验,旨在探讨维生素E用于杜仲油的抗氧化效果。

1 材料与方法

1.1 材料

两批杜仲籽均购自陕西省略阳县,第一批于2003年7月购进,为隔年的陈种;第二批于2003年12月购进,为当年的新种。

天然维生素E购自武汉凯迪精细化工有限公司

收稿日期:2005-08-30 修回日期:2005-10-11

基金项目:陕西省科技攻关(中药现代化)项目(2003K11-G7(13))

作者简介:马柏林(1956-),男,陕西武功人,教授,主要从事天然产物的提取与研究。

*通讯作者:梁淑芳。

司,槲皮素购自中国药品生物制品检定所。

1.2 方法

杜仲籽经机械脱壳,压榨得杜仲原油。澄清透明的杜仲原油加入抗氧化剂搅匀,密封,置黑暗处常温保存。酸值测定按照 GB/T 5530—1998 进行;过氧化值测定按照 GB/T 5538—1995 进行。每试验 3 个重复,测定结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 维生素 E 对新种杜仲原油的抗氧化效果

新种杜仲原油贮藏试验的起始酸度和过氧化值

分别为 0.43 和 3.16。在新种杜仲原油中添加 V_E 达到不同浓度(表 1)进行贮藏,添加 V_E 油样的过氧化值,都比未添加 V_E 的油样过氧化值低得多,说明在 18 个月的贮藏期间, V_E 对杜仲油有良好的抗氧化效果。由表 1 可见,当添加的 V_E 浓度低于 0.1%时,油样的过氧化值随着 V_E 浓度的增大而减小;当添加的 V_E 浓度高于 0.1%时,油样的过氧化值变化不大。因此,添加 0.1%的 V_E ,即可对新种杜仲原油起到抗氧化保护作用。

从表 1 可见,添加 V_E 与否,在 18 个月的贮藏期间对油样的酸值影响不显著。

表 1 V_E 对新种杜仲原油的抗氧化效果
Table 1 Antioxidation effect of V_E to *Eucommia* crude oil from fresh seeds

| 试验编号 | 抗氧化剂含量 /% | 酸价/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | | | 过氧化值 / $\text{meq} \cdot \text{kg}^{-1}$ | | |
|-------|--------------|-------------------------------------|-------|-------|---|-------|-------|
| | | 6 个月 | 12 个月 | 18 个月 | 6 个月 | 12 个月 | 18 个月 |
| 1(空白) | 0 | 0.73 | 0.87 | 1.02 | 7.74 | 12.58 | 15.16 |
| 2 | 0.025 | 0.69 | 0.83 | 1.00 | 4.06 | 4.82 | 5.54 |
| 3 | 0.05 | 0.76 | 0.98 | 1.21 | 4.01 | 4.13 | 4.26 |
| 4 | 0.10 | 0.72 | 0.96 | 1.27 | 3.16 | 3.17 | 3.18 |
| 5 | 0.20 | 0.68 | 0.94 | 1.19 | 3.24 | 3.43 | 3.59 |
| 6 | 0.30 | 0.74 | 0.95 | 1.26 | 3.94 | 4.78 | 6.00 |
| 7 | 0.40 | 0.71 | 0.92 | 1.24 | 3.28 | 3.34 | 3.42 |
| 8 | 0.50 | 0.69 | 0.93 | 1.18 | 3.91 | 4.27 | 4.50 |

2.2 维生素 E 对陈种杜仲原油的抗氧化效果

陈种杜仲原油贮藏试验的起始酸度和过氧化值分别为 1.97 和 3.48。在陈种杜仲原油中添加 V_E ,达到不同的浓度(表 2),贮藏过程中,添加 V_E 的油样

过氧化值都比未添加 V_E 的油样过氧化值低得多,说明在 24 个月的贮藏期间, V_E 对杜仲原油有良好的抗氧化效果,是杜仲油有效的抗氧化剂。

表 2 V_E 对陈种杜仲原油的抗氧化效果
Table 2 Antioxidation effect of V_E to *Eucommia* crude oil from old seeds

| 试验编号 | 抗氧化剂含量 /% | 酸价/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | | | | 过氧化值 / $\text{meq} \cdot \text{kg}^{-1}$ | | | |
|-------|--------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|---|-------|-------|-------|
| | | 6 个月 | 12 个月 | 18 个月 | 24 个月 | 6 个月 | 12 个月 | 18 个月 | 24 个月 |
| 1(空白) | 0 | 2.84 | 3.76 | 4.74 | 5.62 | 7.86 | 11.06 | 13.82 | 16.38 |
| 2 | 0.1 | 2.37 | 2.91 | 3.46 | 3.92 | 4.21 | 4.93 | 5.56 | 6.12 |
| 3 | 0.2 | 2.41 | 2.93 | 3.52 | 4.05 | 3.93 | 4.15 | 4.31 | 4.42 |
| 4 | 0.3 | 2.32 | 2.84 | 3.28 | 3.83 | 4.22 | 4.94 | 5.86 | 6.65 |
| 5 | 0.4 | 2.42 | 2.93 | 3.49 | 4.07 | 3.51 | 3.52 | 3.52 | 3.54 |
| 6 | 0.5 | 2.39 | 2.87 | 3.48 | 3.98 | 4.09 | 4.67 | 5.36 | 6.08 |

从表 2 可见,当添加的 V_E 浓度在 0.1%~0.5%的范围内,酸值和过氧化值均呈“波浪式”振荡变化^[8],并且,样品的酸值低时,其过氧化值高;样品

的酸值高时,其过氧化值低。这是由于过氧化物分解会生成酸性化合物,使酸值增高,过氧化值降低。从经济和有效性等方面综合分析可知,添加 0.2%的

V_E ,即可对陈种杜仲原油起到抗氧化保护作用。

比较表 1 和表 2 可知,杜仲原油的起始酸度和过氧化值较高时,需要添加较高浓度的 V_E ,才能起到有效的抗氧化保护作用。

2.3 槲皮素对陈种杜仲原油的抗氧化效果

在陈种杜仲原油(起始酸度和过氧化值同分别为

1.97 和 3.48)中添加槲皮素达到不同浓度(表 3),贮藏过程中,添加槲皮素油样的过氧化值都比未添加槲皮素的油样过氧化值低得多,说明在 24 个月的贮藏期间,槲皮素对杜仲原油有良好的抗氧化效果。

表 3 槲皮素对杜仲原油的抗氧化效果

Table 3 Antioxidation effect of quercetin to *Eucommia* crude oil from old seeds

| 试验编号 | 抗氧化剂含量 /% | 酸价 /mg · g ⁻¹ | | | | 过氧化值 /meq · kg ⁻¹ | | | |
|-------|--------------|-----------------------------|-------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|-------|
| | | 6 个月 | 12 个月 | 18 个月 | 24 个月 | 6 个月 | 12 个月 | 18 个月 | 24 个月 |
| 1(空白) | 0 | 2.85 | 3.76 | 4.73 | 5.67 | 6.62 | 9.86 | 13.25 | 16.38 |
| 2 | 0.01 | 2.26 | 2.87 | 3.42 | 3.86 | 4.42 | 5.38 | 6.32 | 7.21 |
| 3 | 0.03 | 2.38 | 2.93 | 3.46 | 4.02 | 3.98 | 4.47 | 5.04 | 5.58 |
| 4 | 0.05 | 2.31 | 2.86 | 3.37 | 3.86 | 3.82 | 4.26 | 4.47 | 5.04 |
| 5 | 0.07 | 3.41 | 2.95 | 3.48 | 4.02 | 4.07 | 4.72 | 5.38 | 5.95 |
| 6 | 0.10 | 2.27 | 2.91 | 3.43 | 3.89 | 4.09 | 4.76 | 5.42 | 6.08 |

试验表明,槲皮素的添加浓度比 V_E 低得多(约为 V_E 的 1/10),可是,添加槲皮素油样的过氧化值却仅比添加 V_E 油样的过氧化值高 1~2 meq/kg,说明槲皮素比 V_E 对杜仲原油有更高的抗氧化活性。另外,槲皮素在杜仲原油中的溶解度较低,加入油样中的槲皮素有相当一部分没有溶解,仍以固体形式存在,影响了抗氧化功能的发挥。若以后采用槲皮素作为杜仲原油的抗氧化剂时,应当采取适当措施解决溶解度低的问题。

2.4 种子的新鲜程度对酸值和过氧化值的影响

由图 1 可见,无论添加多大浓度的 V_E ,同浓度 V_E 陈种杜仲原油和新种杜仲原油的酸值差值不大,说明陈种杜仲原油和新种杜仲原油的酸值高低主要是由种子的新鲜程度决定的,即从新鲜杜仲种子获得的原油酸值低,从陈杜仲种子获得的原油酸值高,而在贮藏期间杜仲原油的酸值增加较小。

在杜仲原油中添加 V_E ,可以对油脂的氧化产生非常明显的抑制作用,使过氧化值降低很多(图 2)。虽然陈种杜仲原油和新种杜仲原油随 V_E 浓度的变化趋势一致,但是,新种杜仲原油的过氧化值都比添加同一浓度 V_E 的陈种杜仲原油的低,说明种子的新鲜程度对杜仲原油的过氧化值也有影响,但没有对酸值的影响明显。

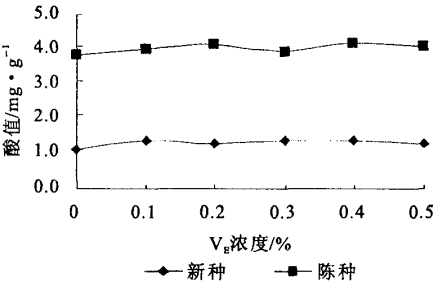


图 1 种子的新鲜程度对杜仲原油酸度的影响
Fig. 1 Influence of seeds freshness to acid value of *Eucommia* crude oil

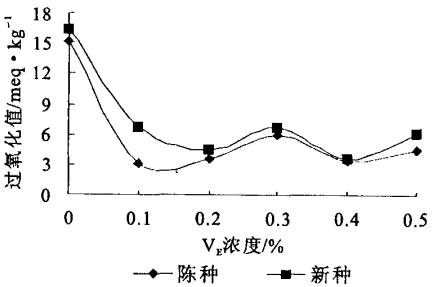


图 2 种子的新鲜程度对杜仲原油过氧化值的影响
Fig. 2 Influence of seeds freshness to peroxide value of *Eucommia* crude oil

3 结论

在 18 个月和 24 个月的贮藏期间,杜仲原油中添加 V_E 能显著地降低过氧化值,说明 V_E 对杜仲原

油有良好的抗氧化效果,是杜仲油有效的抗氧化剂。新种杜仲原油添加 V_E 的适宜浓度应为 0.1%,陈种杜仲原油添加 V_E 的适宜浓度应为 0.2%。

槲皮素对杜仲原油有很强的抗氧化效果,但是,应当采取适当措施解决溶解度低的问题。

杜仲原油的酸值受种子新鲜程度的影响较大,要获得低酸值的杜仲原油,应当选用新鲜的杜仲种子为原料。

参考文献:

- [1] 阮征,吴谋成,胡筱波,等. 多不饱和脂肪酸的研究进展[J]. 中国油脂,2003,28(2):55-59.
- [2] 罗雯,魏决,肖青. 紫苏油的氧化与抗氧化研究[J]. 中国油

脂,2003,28(5):34-36.

- [3] 段迎春,赖建辉. 茶籽油的抗氧化贮藏试验[J]. 安徽农业科学,1999,27(6):625-626.
- [4] David D K. An evaluation of the multiple effects of the antioxidant vitamins[J]. Trend in Food Science & Technology,1997,8(6):198-203.
- [5] 凌关根. 食品添加剂手册[M]. 北京:化学工业出版社,1989. 64-66.
- [6] 孙登文,雷炳福,刘福祯,等. 维生素E抗油脂氧化的功能探讨[J]. 中国油脂,1996,21(3):23-27.
- [7] 刘大川,苏望懿,胡小泓,等. 苏子油抗氧化性试验和苏子蛋白制备工艺的研究[J]. 中国油脂,1996,21(1):15-19.
- [8] 曾登发. 几种油脂的氧化稳定性及热稳定性比较[J]. 食品科学,1985(12):5-9.

(上接第115页)

参考文献:

- [1] 江佩芬. 罗布麻叶脂溶性化学成分的研究[J]. 中药通报,1985,12(5):30-31.
- [2] 陈奇云. 比色法测定罗布麻制剂中黄酮类化合物的含量[J]. 中成药研究,1985,6(1):43-44.
- [3] Dong W K, Takako Y, Masao H, et al. Effects of aqueous extracts of *Apocynum venetum* leaves on spontaneously hypertensive, renal hypertensive and NaCl-fed-hypertensive rats[J]. Ethnopharmacology, 2002(72):53-59.
- [4] Tamami K, Yoshihisa N, Eijiro T, et al. Studies on antihypertensive effect of luobuma (*Apocynum venetum* L.) leaf extract(1)[J]. Natural Medicines,2004,58(3):109-112.
- [5] Tamami K, Yoshihisa N, Eijiro T, et al. Studies on antihypertensive effect of luobuma (*Apocynum venetum* L.) leaf extract(2)[J]. Natural Medicines,2004,58(6):299-302.

- [6] Chie T, Tamami K, Yoshihisa N, et al. Studies on antihypertensive effect of luobuma (*Apocynum venetum* L.) leaf extract(3)[J]. Yakugaku Zasshi,2004,124(11):851-856.
- [7] Tamami K, Yoshihisa N, Yutaka T, et al. On chemical identification of luobuma and analysis of flavonoids in luobuma[J]. Natural Medicines,2004,58(6):295-298.
- [8] 燕福生,邹静恂,李素菊. 罗布麻药理活性研究[J]. 首都医学院学报,1989,10(1):28-30.
- [9] 许正斌,佟婉筠,杨光. 刺五加各器官有效成分的含量测定[J]. 中草药,1984,15(5):33.
- [10] 范维刚,解成喜,李锋,等. 罗布麻叶中黄酮类化合物含量的测定[J]. 新疆大学学报,2005,22(3):464-466.
- [11] 张秀全,蒲凤玲,潘桂珍. 银杏叶在不同月份的水分和总黄酮含量测定[J]. 中国中药杂志,1995,20(12):722-733.
- [12] 王学利,毛燕,金水虎. 柏木叶与枝黄酮含量的比较[J]. 中国野生植物资源,1999,19(5):41-42.