

莲原花青素低聚体对菜籽油抗氧化性的影响

李肖朋 隋勇 关亚飞 褚乾梅 孙智达 谢笔钧

华中农业大学食品科技学院, 武汉 430070

摘要 以莲原花青素低聚体(lotus oligomeric proantho cyanidins, LSOPC)为添加物,研究其在菜籽油中的抗氧化作用。结果表明:0.02%的原花青素低聚体在油脂中的抗氧化性相当于0.02%的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(butylated hydroxytoluene, BHT),其含量增至0.10%时,在油脂中的抗氧化性仍明显小于0.02%叔丁基对苯二酚(tertiary butylhydroquinone, TBHQ);油脂在氧化过程中,酸价从0.99升至1.19;类胡萝卜素含量(β -胡萝卜素当量)从48.4 $\mu\text{g/g}$ 降至0.99 $\mu\text{g/g}$;油脂的白度由24.50升至26.82;油酸、亚油酸和亚麻酸含量的变化最为明显,分别从 50.78×10^4 、 15.60×10^4 、 5.71×10^4 mg/kg降至 44.54×10^4 、 13.39×10^4 、 4.49×10^4 mg/kg。

关键词 原花青素低聚体; 莲房; 菜籽油; 抗氧化; 脂肪酸

中图分类号 Q 946.91 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2015)01-0115-08

油脂氧化是影响食品品质的主要原因之一,油脂在储藏过程中易发生氧化且氧化过程中形成的脂质自由基和许多疾病的发病机制有关^[1-3]。菜籽是我国重要的油料作物,菜籽油中不饱和脂肪酸含量为5%~10%,多不饱和脂肪酸油酸、亚油酸和亚麻酸的含量分别为509~615、173~286、74~124 g/kg^[4-5]。过多摄入 ω -6不饱和脂肪酸以及高比例的 ω -6/ ω -3脂肪酸会引起许多疾病,如心血管疾病、癌症、炎症和自身免疫性疾病等^[6-7]。菜籽油是一种较好的植物油来源,其 ω -6/ ω -3脂肪酸的比例为2:1~3:1。目前油脂中主要的合成抗氧化剂有2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(butylated hydroxytoluene, BHT)、丁基羟基茴香醚(butyl hydroxy anisole, BHA)以及叔丁基对苯二酚(tertiary butylhydroquinone, TBHQ),但由于其可能的毒性及其在代谢过程中可能产生对身体不利的影 响,它们的用量被限制在200 mg/kg之内^[8-10]。因此,对于无毒的天然抗氧化剂的研究十分重要。莲房富含原花青素低聚体,原花青素低聚体主要以儿茶素或表儿茶素为结构单元,通过C₄-C₈或C₄-C₆相连构成,延伸单元还可以与没食子儿茶素相连。原花青素低聚体的平

均聚合度为3.2^[11]。莲房原花青素低聚体具有很好的生物活性,具有抑制脂肪氧化酶的活性和清除自由基(如DPPH、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}^{2-}\cdot$ 等)能力^[12-13];还可以改善由东莨菪碱引起的小鼠记忆损伤,其在延缓衰老方面也有一定功效^[14-15]。近年来,关于原花青素等多酚的体外抗氧化性和体内的生理活性的研究显著增加,但体外试验涉及莲原花青素低聚体以及其在油脂中应用的研究比较少。笔者以莲原花青素低聚体(lotus oligomeric proantho cyanidins, LSOPC)为添加物,考察其在菜籽油中的抗氧化作用以及菜籽油在氧化过程中的主要变化,尝试开发应用于油脂的新型天然抗氧化剂,为莲资源高附加值天然产物的研究与开发及植物多酚类食品抗氧化剂的应用研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

莲房采购于湖北省洪湖市(武植2号)。AB-8大孔树脂,购于天津南开和成科技有限公司。叔丁基对苯二酚(TBHQ)和

-

茴香醚(4-茴香醚)试剂购自阿拉丁公司。菜籽油、C_{17:0}脂肪酸甲酯内标和混

收稿日期: 2013-11-19

基金项目: 湖北省农业科技创新岗位

李肖朋, 硕士研究生, 研究方向: 天然产物化学. E-mail: lixiaopengfood@gmail.com

通信作者: 孙智达, 博士, 教授, 研究方向: 天然产物化学. E-mail: sunzhida@mail.hzau.edu.cn

标由中国农业科学院油料作物研究所提供。 β -胡萝卜素标品,购于 Sigma 公司。正己烷、甲醇为色谱纯,其他试剂均为分析纯。试验仪器主要有柯尼卡美能达 CR-400、氧化诱导诱导仪(Metrohm Rancimat 743)、岛津 UV-1750 紫外可见分光光度计、安捷伦 7890A 气相色谱仪等。

1.2 试验方法

1) 莲房原花青素低聚体的提取参考文献[16]。

2) 油脂的氧化。质量分数为 0.02% TBHQ、0.02% BHT 以及质量分数分别为 0.02%、0.04%、0.06%、0.08% 和 0.10% 原花青素低聚体溶于无水乙醇,再加入到油脂中。在 N_2 保护下,涡旋 2 min 后超声 1 min,用 N_2 吹干乙醇^[17]。预处理好的油脂放入 60 °C 的烘箱,定期进行试验。

3) 测定方法。过氧化值、茴香胺值和酸价的测定参考文献[18]。Rancimat 仪诱导期测定:称取 3.0 g 预处理的菜籽油于反应试管中,加热器温度 110 °C,空气流速 10 L/h,使用氧化诱导仪测定样品的诱导时间^[4]。菜籽油色度的测定:菜籽油色度的测定由柯尼卡美能达色度仪(CR-400)测定。白度(WI)^[19]的测定公式如下:

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2}$$

式中, L 、 a 和 b 值分别代表样品亮度、色度 a (红绿)和色度 b (黄蓝)。

紫外-可见光光谱分析:将油脂溶于正己烷中,配成 0.25、10、100 g/L 的溶液,分别在 200~290、290~400、400~800 nm 扫描菜籽油的光谱图^[20]。油脂中类胡萝卜素含量的测定:油脂中类胡萝卜素含量的测定参考文献[21]。 β -胡萝卜素含量标准曲线的质量浓度依次为 0.6、1.2、1.8、2.7、3.6、4.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$,正己烷作为空白。菜籽油溶于正己烷,配成 100 g/L 的溶液。氧化前后菜籽油中脂肪酸分析:脂肪甲酯的制备以及气相色谱条件参考文献[22],并有改动。

脂肪酸甲酯的制备:称取 8 mg 的不同氧化程度菜籽油于顶空瓶中,加入 2 mL 5% 的浓硫酸甲醇溶液(V/V)、25 μL 质量分数为 0.2% 的 BHT 甲醇溶液和 300 μL 甲苯,用压盖器压好后置于 90~95 °C 水浴 1.5 h。冷却至室温后,用起盖器开封,并加入 C_{17} :₀ 脂肪酸甲酯内标,加入 2 mL 0.9% 氯化

钠和 3 mL 正己烷萃取,上清液移至气相小瓶。色谱条件:HP-FFAP 色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);柱温程序,210 °C 保持 8 min,然后以 20 °C/min 的速率从 210 °C 升至 230 °C 并保持 3 min;分流比 30:1;进样体积 2 μL ; N_2 为载气。FID 检测器参数, H_2 流速 40 mL/min,空气流速 350 mL/min,尾吹(N_2)20 mL/min。

1.3 数据分析

试验数据利用 SPSS 16.0 软件,根据单因素方差分析(One-way ANOVA; $P < 0.05$) 和 Duncan 多重比较方法分析,并由 Origin 8.0 进行作图。

2 结果与分析

2.1 LSOPC 对菜籽油过氧化值的影响

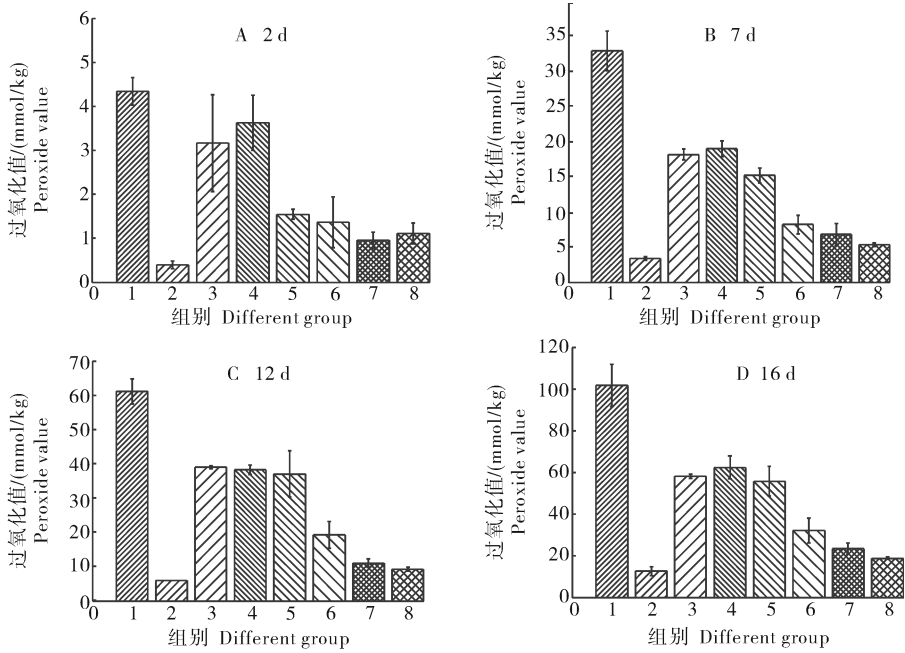
在菜籽油氧化过程中,莲原花青素低聚体(LSOPC)起到了抑制菜籽油氧化的作用(图 1)。氧化时间相同时,随着 LSOPC 质量分数的增加,菜籽油的过氧化值逐渐减小,其抗氧化效果增强。质量分数为 0.02% LSOPC 与 0.02% BHT 抗氧化效果相当;但质量分数为 0.10% 的 LSOPC 的抗氧化效果仍然明显弱于 0.02% 叔丁基对苯二酚(TBHQ)。TBHQ 是油脂中较好的合成脂溶性抗氧化剂,其添加进油脂中后 16 d,油脂的氧化程度仍比较小。

2.2 LSOPC 对菜籽油茴香胺值的影响

茴香胺值反映了油脂中二级氧化产物的含量,在菜籽油氧化过程中,二级氧化产物很快产生。对照组、BHT、0.02% LSOPC 和 0.04% LSOPC 4 组均随着时间增加,茴香胺值增加;16 d 后,BHT、0.02% LSOPC 和 0.04% LSOPC 处理的油脂的茴香胺值无显著差异($P > 0.05$)(图 2)。菜籽油烘箱氧化 16 d 后,0.02% TBHQ 组的氧化稳定性最好;随着 LSOPC 含量从 0.02% 增大到 0.10%,油脂的稳定性在增加(图 3)。

2.3 氧化过程中酸价的变化

结果显示,酸价从 0.99 增加到 1.19(图 4)。油脂氧化前 17 d 酸价的变化缓慢增加,17 d 后酸价增加明显加快,这是由于油脂中的抗氧化剂消耗殆尽,产生的自由基不能被清除,加速油脂氧化。



1~8 分别表示空白组、0.02% TBHQ 组、0.02% BHT 组、0.02% LSOPC 组、0.04% LSOPC 组、0.06% LSOPC 组、0.08% LSOPC 组和 0.10% LSOPC 组。1-8 respectively represents control group, 0.02% TBHQ group, 0.02% BHT group, 0.02% LSOPC group, 0.04% LSOPC group, 0.06% LSOPC group, 0.08% LSOPC group and 0.10% LSOPC group.

图 1 菜籽油氧化过程中 LSOPC 对其过氧化值的影响

Fig. 1 Effect of different concentration of LSOPC on peroxide value of rapeseed oil during the procedure of oxidation

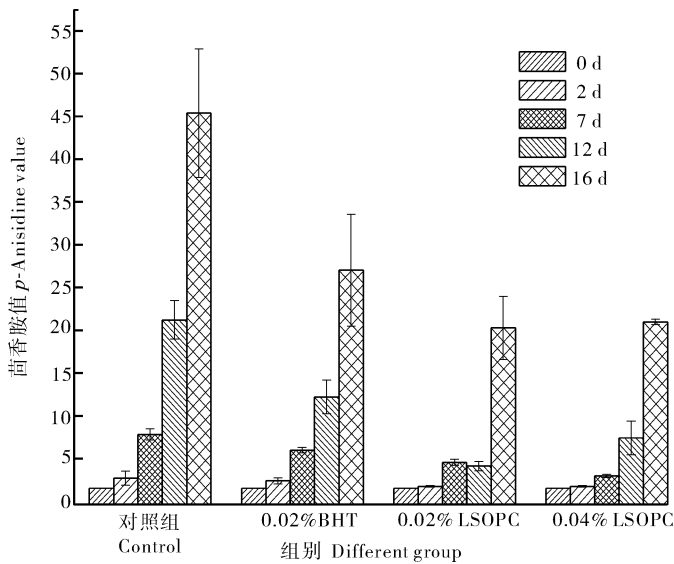
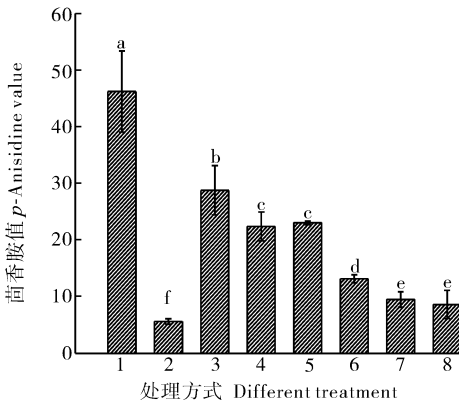


图 2 菜籽油氧化过程中不同添加剂对其茴香胺值的影响

Fig. 2 Effect of different additives on p-anisidine value of rapeseed oil during the procedure of oxidation



1~8 分别表示空白组、0.02% BHT 组、0.02% TBHQ 组、0.02% LSOPC 组、0.04% LSOPC 组、0.06% LSOPC 组、0.08% LSOPC 组和 0.10% LSOPC 组。1-8 respectively represents control group, 0.02% BHT group, 0.02% TBHQ group, 0.02% LSOPC group, 0.04% LSOPC group, 0.06% LSOPC group, 0.08% LSOPC group and 0.10% LSOPC group.

图 3 添加 BHT、TBHQ、LSOPC 菜籽油氧化 16 d 后的茴香胺值

Fig. 3 Effect of BHT and LSOPC on p-anisidine value of rapeseed oil after 16 days of oven oxidation test at 60 °C

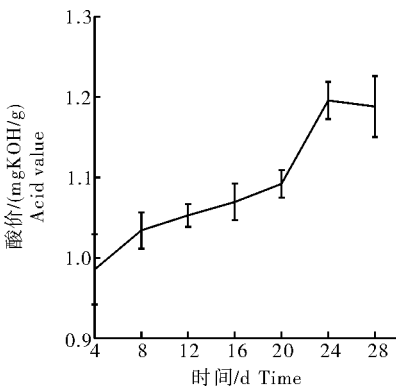
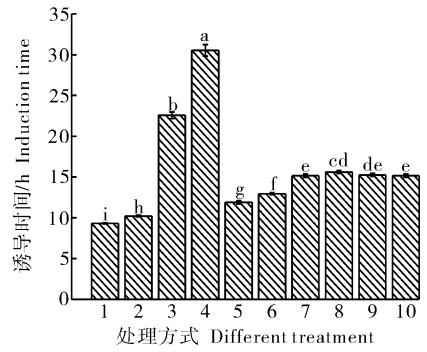


图 4 菜籽油氧化过程中酸价的变化

Fig. 4 The changes of acid value of rapeseed oil during its oxidation at 60 °C

2.4 LSOPC 对菜籽油诱导时间的影响

诱导时间的长短反映油脂的稳定性,诱导时间越长,油脂的稳定性越好。由图 5 可知, TBHQ 的诱导时间最长,其在油脂中的抗氧化性也最好。随着 LSOPC 质量分数从 0.02% 增加到 0.10%,其诱导时间逐渐增加,油脂的稳定性越来越好。0.02% 的 LSOPC 略好于 0.02% 的 BHT,但含 0.10% LSOPC 的油脂稳定性没有 TBHQ 好。



1~10 分别表示空白组、0.02% BHT 组、0.02% TBHQ 组、0.04% TBHQ 组、0.02% LSOPC 组、0.04% LSOPC 组、0.06% LSOPC 组、0.07% LSOPC 组、0.08% LSOPC 组和 0.10% LSOPC 组。1-10 respectively represents control group, 0.02% BHT group, 0.02% TBHQ group, 0.04% TBHQ group, 0.02% LSOPC group, 0.04% LSOPC group, 0.06% LSOPC group, 0.07% LSOPC group, 0.08% LSOPC group and 0.10% LSOPC group.

图 5 LSOPC 对菜籽油诱导时间的影响

Fig. 5 Effect of LSOPC on induction time of rapeseed oil during oxidation

2.5 氧化过程中菜籽油白度的变化

菜籽油在氧化过程中的白度变化如图 6 A 所示,随着氧化时间的增加,菜籽油白度逐渐增加,这和菜籽油氧化过程中类胡萝卜素含量减少密切相关。第 12 天菜籽油的白度反而略有下降,主要原因是第 12 天菜籽油的 a 值(红绿)由正变负, a^2 变大; b 值(黄蓝)维持在较高水平(图 6 C, D)。在菜籽油氧化过程中, L 值(亮度)逐渐增加, a 值由正值变为负值, b 值前 12 d 没有明显规律,后 10 d 逐渐减小。 b 值变化的不规律,可能和菜籽油中类胡萝卜素种类成分有关。

2.6 氧化过程中菜籽油紫外-可见光谱的变化

菜籽油在氧化过程中有 3 处 (232、270、400~500 nm) 明显的变化,在 UVA 处的 232 nm,随着氧化程度的加深,一级氧化产物增加,在 232 nm 处的吸光值明显增加;在 UVA 处的 270 nm,主要反映出二级氧化产物的积累,随着氧化程度的加深,吸光值增加,但没有 232 nm 增加的明显;414、448、475 nm 是油脂中类胡萝卜素的特征吸收峰,油脂氧化过程中,类胡萝卜素急剧下降,过氧化值为 0.80 ± 0.18 、 31.28 ± 6.07 、 72.16 ± 2.94 、 121.13 ± 7.77 、 200.69 ± 21.95 时的类胡萝卜素(β -胡萝卜素当量)含量分别是 48.40、39.20、37.70、20.70、0.99 $\mu\text{g/g}$ 。在 UVB 区,氧化程度不深时 ($PV < 120$),吸光值变化

不大;当氧化程度加深,290~400 nm 的吸光值增加(图 7)。

2.7 氧化过程中菜籽油脂肪酸的变化

菜籽油氧化过程中,油酸、亚油酸和亚麻酸的变化最为明显,分别从 50.78×10^4 、 15.60×10^4 、

5.71×10^4 mg/kg 降至 44.54×10^4 、 13.39×10^4 、 4.49×10^4 mg/kg。二十碳烯酸的含量从 0.98×10^4 mg/kg 降至 0.79×10^4 mg/kg,总脂肪酸的含量从 79.21×10^4 mg/kg 降至 70.53×10^4 mg/kg(表 1)。

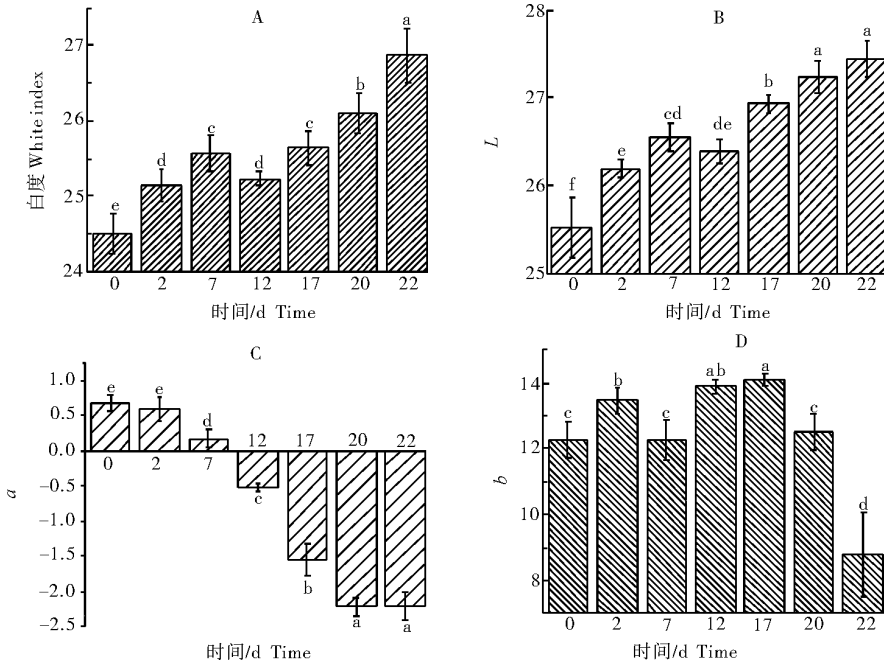
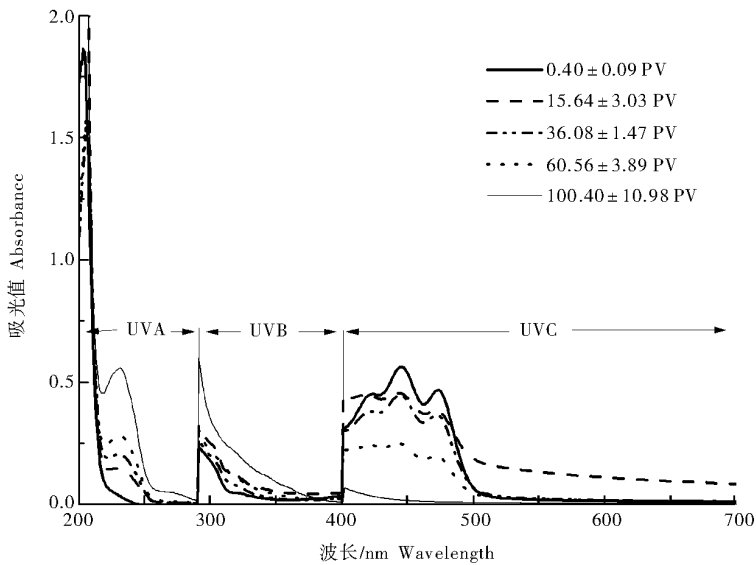


图 6 在菜籽油氧化过程中色度及 L、a、b 值的变化

Fig. 6 The changes of WI and L, a, b value during the oxidation of rapeseed oil



UVA:200~290 nm,菜籽油质量浓度 0.25 g/L From scans ($\lambda=200\sim 290$ nm) of oil at 0.25 g/L; UVB:290~400 nm,菜籽油质量浓度 10 g/L From scans ($\lambda=290\sim 400$ nm) of oil at 10 g/L; UVC:400~600 nm,菜籽油质量浓度 100 g/L From scans ($\lambda=400\sim 600$ nm) of oil at 100 g/L; 正己烷为空白对照 Use hexane as blank.

图 7 氧化过程中的紫外-可见光光谱的变化

Fig. 7 Ultra violet visible spectra of rapeseed oil during oxidation

表 1 菜籽油氧化过程中脂肪酸组成的变化(平均值±标准差)¹⁾

Table 1 Distribution of major fatty acids in thermally-oxidised rapeseed oil system(mean±SD)

10⁴ mg/kg

过氧化值/ (mmol/kg) Peroxide value	棕榈酸 Palmitic	硬脂酸 Stearic	油酸 Oleic	亚油酸 Linolic	亚麻酸 Linolenic	花生酸 Eicosanic	二十碳烯酸 Eicosenoic	总脂肪酸含量 Total concentration of fatty acids
0.40±0.09	3.82±0.09	1.85±0.06	50.78±1.68	15.60±0.05	5.71±0.27	0.47±0.04	0.98±0.03	79.21±2.64
6.91±1.25	3.54±0.14	1.77±0.07	47.89±2.04	14.89±0.64	5.37±0.20	0.44±0.01	0.83±0.02	74.73±3.31
15.71±4.18	3.53±0.13	1.76±0.05	47.61±2.04	14.62±0.57	5.27±0.23	0.46±0.01	0.85±0.08	74.10±3.09
60.56±3.89	3.38±0.23	1.69±0.11	46.01±3.37	13.76±1.03	4.77±0.37	0.38±0.06	0.79±0.09	70.77±5.27
100.40±10.98	3.44±0.23	1.72±0.11	44.54±0.43	13.39±0.79	4.49±0.23	0.38±0.03	0.79±0.05	70.53±4.53

1)表中各项数值为 3 次测定的平均值 Measurements were performed in triplicate.

3 讨 论

油脂在氧化过程中,会产生初级氧化产物和二级氧化产物^[23-25]。过氧化值是测定油脂初始氧化过程产生的初级氧化产物,即氢过氧化物。在油脂氧化后期,单独的初级氧化产物不能准确评价油脂的氧化程度,这是由于初级氧化产物氢过氧化物分解为二级氧化产物醛、酮等^[26-27]。菜籽油中含有类胡萝卜素,菜籽油原油中的类胡萝卜素可达 95 mg/kg^[4]。菜籽油的类胡萝卜素包括叶黄素(50%)、13-顺-叶黄素(15%)、9-顺-叶黄素(20%)和胡萝卜素(7%~10%)^[30]。菜籽油氧化过程中颜色的变浅主要是类胡萝卜素的含量减少。紫外-可见光谱中,232 nm 和 270 nm 主要反映出油脂的初级氧化产物和二级氧化产物的吸收值;414、448、475 nm 是油脂中类胡萝卜素的特征吸收^[31-32]。油脂氧化过程中,初级氧化产物和二级氧化产物增加,类胡萝卜素的含量降低,油脂紫外光谱的变化反应了油脂的氧化深度的大小。同时,菜籽油中富含不饱和脂肪酸,油酸的含量最多,超过 50%;其次是亚油酸和亚麻酸。随着菜籽油过氧化值的增加,氧化程度的加深,脂肪酸的含量下降。脂肪酸的变化从侧面反映出油脂的氧化程度^[33]。随着时间的延长,油脂在储藏中酸价也会增加^[28]。酸价增加主要因为甘油三酯经过复杂的氧化降解,产生活性醛,活性醛进一步氧化为酸;甘油三酯在水的参与下水解为醇和酸^[29]。

酚类化合物原花青素低聚体和 TBHQ、BHT 清除自由基的抗氧化机制不同,首先结构上,原花青素低聚体 B 环上含有羟基。B 环上的 3'、4'双羟基取代具有很强的抗氧化功效,比如槲皮素和花青素的结构中有 3'、4'双羟基取代,其抗氧化能力比水溶性维生素 E 强 4 倍,一旦没有 3'、4'双羟基取代,其抗氧化能力大大减弱,如山奈酚^[34]。氧化后的多酚

可以形成稳定的苯氧基^[35],这也是原花青素具备良好的抗氧化能力的基础;BHT 和 TBHQ 自由基通过共振达到稳定状态。而 A 环上的 5'和 7'羟基取代对其抗氧化能力的影响没有 B 环上 3'、4'羟基的影响大^[36],如忽略 A 环上羟基的影响,同质量分数下单位相对分子质量有效羟基的个数:TBHQ>原花青素低聚体>BHT,这可能是原花青素低聚体抗氧化效果好于 BHT,但不如 TBHQ 的原因。

金属离子可以降低脂质氧化初始阶段的活化能,加速油脂氧化,而原花青素 B 环上 3'、4'羟基可以螯合金属离子^[37-39];研究表明,原花青素低聚体还可以抑制脂肪氧合酶的活性,其 IC₅₀ 值为 21.6 μg/mL^[12]。这两方面可能是 TBHQ 和 BHT 发挥抗氧化作用时所不具备的,也是原花青素低聚体抑制油脂氧化作用的体现。酚类抗氧化剂的 O-H 离解能为 294~336 kJ/mol,作为氢供体的抗氧化剂无论是原花青素低聚体,还是 BHT 和 TBHQ 相差不大^[35]。

此外,经乙酸乙酯萃取得到的原花青素低聚体的极性中等偏弱,在菜籽油中的溶解性小于脂溶性的 BHT 和 TBHQ,研究表明,植物多酚、黄酮以及黄酮醇往往在油脂等极性弱的体系中溶解性比较差^[40]。在试验中,当在油脂中加入原花青素低聚体的质量分数超过 0.06%时,就会有比较明显的原花青素低聚体析出,这很可能是增大原花青素低聚体的浓度,菜籽油的诱导时间并没有显著提高的原因。尽管如此,原花青素低聚体在油脂体系中仍表现出比较优异的抗氧化性,0.1%的原花青素在大豆油中比相同质量分数的 BHT 抗氧化性更好^[12]。

原花青素低聚体的低溶解性影响其在油脂中的应用。但 BHT 和 TBHQ 等常用的合成的抗氧化剂在代谢过程中可能对身体产生不利的影响^[8-9]。通过改性来增加原花青素低聚体溶解度或者与 TBHQ 等合成抗氧化剂复配观测是否能提高抗氧化能

力,以减少对合成抗氧化剂的依赖还有待进一步探究。

参 考 文 献

- [1] HALLIWELL B, CHIRICO S. Lipid peroxidation: its mechanism, measurement, and significance[J]. American Journal of Clinical Nutrition, 1993, 57(5): 715S-724S.
- [2] JEREZ M, DEIVE F J, SINEIRO J, et al. Antioxidant activity of pine bark procyanidins in bulk corn oil and corn oil-in-water emulsions[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2011, 113(11): 1402-1411.
- [3] KOLANJIAPPAN K, MANOHARAN S, KAYALVIZHI M. Measurement of erythrocyte lipids, lipid peroxidation, antioxidants and osmotic fragility in cervical cancer patients[J]. Clinica Chimica Acta, 2002, 326(1/2): 143-149.
- [4] YANG M, ZHENG C, ZHOU Q, et al. Minor components and oxidative stability of cold-pressed oil from rapeseed cultivars in China[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2013, 29(1): 1-9.
- [5] MATTHAUS B, BRUHL L. Quality of cold-pressed edible rapeseed oil in Germany[J]. Molecular Nutrition and Food Research, 2003, 47(6): 413-419.
- [6] SIMOPOULOS A P. The importance of the ratio of omega-6/omega-3 essential fatty acids[J]. Biomedicine and Pharmacotherapy, 2002, 56(8): 365-379.
- [7] TAPIERO H, NGUYEN G, COUVREUR P, et al. Polyunsaturated fatty acids (PUFA) and eicosanoids in human health and pathologies[J]. Biomedicine and Pharmacotherapy, 2002, 56(5): 215-222.
- [8] LINDENSCHMIDT R C, TRYKA A F, GOAD M E, et al. The effects of dietary butylated hydroxytoluene on liver and colon tumor development in mice[J]. Toxicology, 1986, 38(2): 151-160.
- [9] BRANEN A L. Toxicology and biochemistry of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1975, 52(2): 59-63.
- [10] KINDLEYSIDES S, QUEK S Y, MILLER M R. Inhibition of fish oil oxidation and the radical scavenging activity of New Zealand seaweed extracts[J]. Food Chemistry, 2012, 133(4): 1624-1631.
- [11] XIAO J S, XIE B J, CAO Y P, et al. Characterization of oligomeric procyanidins and identification of quercetin glucuronide from lotus (*Nelumbo nucifera* Gaertn.) seedpod[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(11): 2825-2829.
- [12] LING Z Q, XIE B J, YANG E N. Isolation, characterization, and determination of antioxidative activity of oligomeric procyanidins from the seedpod of *Nelumbo nucifera* Gaertn[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(7): 2441-2445.
- [13] KIM M J, SHIN H S. Antioxidative effect of lotus seed and seedpod extracts[J]. Food Science and Biotechnology, 2012, 21(6): 1761-1766.
- [14] XU J Q, RONG S, XIE B J, et al. Procyanidins extracted from the lotus seedpod ameliorate scopolamine-induced memory impairment in mice[J]. Phytotherapy Research, 2009, 23(12): 1742-1747.
- [15] XU J Q, RONG S, XIE B J, et al. Procyanidins extracted from the lotus seedpod ameliorate age-related antioxidant deficit in aged rats[J]. The journals of gerontology, 2010, 65(3): 236-241.
- [16] WU Q, CHEN H Y, LV Z J, et al. Oligomeric procyanidins of lotus seedpod inhibits the formation of advanced glycation end-products by scavenging reactive carbonyls[J]. Food Chemistry, 2013, 138(2/3): 1493-1502.
- [17] LOODU S S, WARNAKULASURIYA S N, SHAHIDI F, et al. Antioxidant ability of fractionated apple peel phenolics to inhibit fish oil oxidation[J]. Food Chemistry, 2013, 140(1/2): 189-196.
- [18] IUPAC. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives[M]. 7th ed. Oxford: Alden Press, 1987: 199, 210.
- [19] HSU C L, CHEN W, WENG Y M, et al. Chemical composition, physical properties, and antioxidant activities of yam flours as affected by different drying methods[J]. Food Chemistry, 2003, 83: 85-92.
- [20] NEHDI I. Characteristics, chemical composition and utilisation of *Albizia julibrissin* seed oil[J]. Industrial Crops and Products, 2011, 33: 30-34.
- [21] Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analyses[M]. Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists, 1990: 958.
- [22] WEI F, GAO G Z, WANG X F, et al. Quantitative determination of oil content in small quantity of oilseed rape by ultrasound-assisted extraction combined with gas chromatography[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15(6): 938-942.
- [23] GUILLEN M D, GOICOECHEA E. Oxidation of corn oil at room temperature: primary and secondary oxidation products and determination of their concentration in the oil liquid matrix from 1H nuclear magnetic resonance data[J]. Food Chemistry, 2009, 116(1): 183-192.
- [24] MUIK B, LENDL B. Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform Raman spectroscopy[J]. Chemistry and Physics of Lipids, 2005, 134(2): 173-182.
- [25] SULLIVAN J, BUDGE S M, STONGE M. Modeling the primary oxidation in commercial fish oil preparations[J]. Lipids, 2011, 46(1): 87-93.
- [26] JAIN S, SHARMA M. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(7): 1937-1947.
- [27] CHO E, MIN D B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2006, 5(4): 169-186.

- [28] BOUAID A, MARTINEZ M, ARACIL J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils[J]. *Fuel*, 2007, 86(16): 2596-2602.
- [29] BOUAID A, MARTINEZ M, ARACIL J. Production of biodiesel from bioethanol and *Brassica carinata* oil: oxidation stability study [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100 (7): 2234-2239.
- [30] RATNAYAKE W M N, DAUN J K. Chemical composition of canola and rapeseed oils[M]. Oxford, UK: Blackwell Publishing Limited, 2004: 66-67.
- [31] OOMAH B D, DUMON D, CARDADOR A, et al. Characteristics of *Echinacea* seed oil[J]. *Food Chemistry*, 2006, 96(2): 304-312.
- [32] OOMAH B D, LADET S, GODFREY D V, et al. Characteristics of raspberry (*Rubus idaeus* L.) seed oil[J]. *Food Chemistry*, 2000, 69(2): 187-193.
- [33] KIM T S, TEO J D, KIM J Y, et al. Determination of the degree of oxidation in highly-oxidised lipids using profile changes of fatty acids[J]. *Food Chemistry*, 2013, 138(2/3): 1792-1799.
- [34] SILVA M M, SANTOS M R, CRACOG G, et al. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids: a re-examination [J]. *Free Radical Research*, 2002, 36(11): 1219-1227.
- [35] CHOE E, MIN D B. Mechanisms of antioxidant in the oxidation of foods[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2009, 8(4): 345-358.
- [36] RICE-EVANS C A, MILLER N J, BOLWELL P G, et al. The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids[J]. *Free Radical Research*, 1995, 22(4): 375-383.
- [37] PIETTA P G. Flavonoids as antioxidants[J]. *Journal of Natural Products*, 2000, 63: 1035-1042.
- [38] HEIM K E, TAGLIAFERRO A R, BOBILYA D J. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships[J]. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 2002, 13(10): 572-584.
- [39] 谢枫, 樊在军, 张青林, 等. 柿单宁在重金属吸附中的应用研究进展[J]. *华中农业大学学报*, 2012, 31(3): 391-396.
- [40] SKERGET M, KOTNIK P, HADOLIN M, et al. Phenols, proanthocyanidins, flavones and flavonols in some plant materials and their antioxidant activities[J]. *Food Chemistry*, 2005, 89(2): 191-198.

Oligomeric procyanidins from lotus seedpod protecting the characters of rapeseed oil and its changes during oxidation

LI Xiao-peng SUI Yong GUAN Ya-fei CHU Qian-mei SUN Zhi-da XIE Bi-jun

College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract The ability of oligomeric procyanidins from lotus seedpod (LSOPC) to inhibit oxidation in bulk rapeseed oil was studied. The results showed that 0.02% LSOPC was equal to 0.02% BHT in inhibiting the oxidation of rapeseed oil. However, 0.10% LSOPC was less than 0.02% TBHQ. The acid value varied from 0.99 to 1.19, and the carotenoid content (β -carotene equivalent) reduced from 48.4 $\mu\text{g/g}$ to 0.99 $\mu\text{g/g}$. The white index (WI) of oil increased by 24.50 reaching upto 26.82. Oleic acid, linoleic acid and lenolenic acid were significantly changed from 50.78×10^4 mg/kg, 15.60×10^4 mg/kg and 5.71×10^4 mg/kg to 44.54×10^4 mg/kg, 13.39×10^4 mg/kg and 4.49×10^4 mg/kg, respectively.

Key words oligomeric procyanidins; lotus seedpod; bulk rapeseed oil; antioxidants; fatty acids

(责任编辑:陆文昌)