

米糠油氧化稳定性研究及货架期预测

林丹¹, 吴雪辉¹, 杨公明¹, 陈小龙²

(1. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510642)

(2. 湖北省老河口市劲旺油脂加工有限公司, 湖北襄阳 441803)

摘要: 以精炼米糠油为原料, 通过分析其理化指标与脂肪酸组成, 探讨贮藏条件对米糠油氧化稳定性的影响, 建立氧化反应动力学方程, 预测米糠油的货架期。结果表明, 米糠油脂肪酸中不饱和脂肪酸含量为 77.45%, 主要有棕榈酸 17.77%、油酸 46.74%、亚油酸 29.34%。米糠油的氧化稳定性受光照、温度和氧气含量的影响, 空气中氧气的存在会加速米糠油氧化, 温度越高, 氧化速度越快; 不同光照条件下的稳定性依次为: 避光>紫外光>自然光>日光灯。米糠油氧化遵循一级化学反应, 其动力学模型为 $k = 0.3564e^{-\frac{796.36}{RT}}$, 通过外推法得出米糠油 20℃、25℃ 和 30℃ 的货架期分别为 1068 d、410 d、206 d。

关键词: 米糠油; 贮藏条件; 氧化稳定性; 动力学; 货架期

文章编号: 1673-9078(2012)10-1323-1326

Oxidation Stability and Shelf-life of Rice Bran Oil

LIN Dan, WU Xue-hui, YANG Gong-ming, CHEN Xiao-long

(1. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(2. Laohekou Jinwang Axunge Processing Co., LTD, Xiangyang 441803, China)

Abstract: Physical and chemical indexes were analyzed to study the oxidation stability, oxidation kinetics and shelf-life of refined rice bran oil. The results showed that the percentage of unsaturated acid was 77.45%, including 17.77% palmitic acid, 46.74% oleic acid, and 29.34% linoleic acid. Light conditions, temperature and oxygen significantly affected the oxidation stability of rice bran oil. The stability of rice bran oil significantly decreased with increasing storage temperature. The stability of different light conditions was as follows: dark>UV-light>natural light> fluorescent light. The oxidation of rice bran oil followed first-order dynamic model $k = 0.3564e^{-\frac{796.36}{RT}}$ and the shelf-life of rice bran oil at 20℃, 30℃ and 40℃ were 1068 days, 410 days and 206 days, respectively.

Key words: rice bran oil; storage conditions; oxidation stability; kinetics; shelf-life

米糠油是从稻谷加工成大米副产物米糠中提取出来的, 脂肪酸组成合理, 含有 38% 左右的亚油酸和 42% 左右的油酸, 两者的比例接近 1:1, 此外, 米糠油还含有丰富的维生素 E、谷维素、谷甾醇和其他植物甾醇, 具有较高的营养价值和保健功能^[1-4]。美国心脏学会指出: “米糠油可降低血中低密度胆固醇的浓度, 使高密度胆固醇上升, 有效地缓解心脏和脑疾患”^[5]。

由于米糠油的不饱和脂肪酸含量高, 受到光、热、空气中氧、及油脂中水分和酶作用影响, 容易发生氧化反应, 生成甘油三酯和游离脂肪酸等多种产物, 游离脂肪酸进一步氧化生成的过氧化物和氢过氧化物很不稳定, 继续分解成醛类和酮类化合物及其它氧化物,

收稿日期: 2012-06-09

作者简介: 林丹 (1988-), 女, 在读硕士研究生

通讯作者: 吴雪辉 (1965-), 女, 博士, 教授, 研究方向为粮油食品方向

使油脂营养价值下降, 品质变劣, 甚至导致机体衰老, 引发肿瘤、心血管病等各种病症^[1]。因此, 本研究以精炼米糠油为原料, 研究贮藏条件对其氧化稳定性的影响, 建立氧化动力学模型, 预测不同贮藏温度下的货架期, 为米糠油的生产 and 储藏提供参考数据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器设备

精炼米糠油: 由湖北省老河口市劲旺油脂加工有限公司提供;

冰乙酸、异辛烷、硫代硫酸钠、碘化钾、可溶性淀粉、氢氧化钾、盐酸、酚酞、正己烷、乙醇、乙醚、邻苯二甲酸氢钾、碳酸钠、一氯化碘、环己烷、无水硫酸钠、甲醇、氢氧化钠、硝酸银、石油醚: 均为分析纯。

分析天平: 北京赛多利斯科学仪器有限公司;

LRH-250-II 生化培养箱：广东省医疗器械厂；LRH-250-GSB 人工气候箱：广东省医疗器械厂；电热保温箱 2 型：上海浦东荣丰科学仪器有限公司。罗维朋比色计：上海精密科学仪器有限公司；754 紫外-可见分光光度计：上海菁华科技仪器有限公司；SHZ-D 循环水式真空泵：巩义市予华仪器有限责任公司；RE-52AA 旋转蒸发器：上海亚荣生化仪器厂；电热恒温鼓风干燥箱：上海新苗医疗器械制造有限公司；电热恒温水浴锅：上海悦丰仪器仪表有限公司；HP6890 气相色谱-HP5898 质谱联用仪(GC-MS)：美国 Agilent 公司制造；LC-9A 型高效液相色谱仪：日本岛津公司制造。

1.2 分析方法

米糠油品质指标测定：色泽：罗维朋比色法(GB/T 22460-2008)；水分及挥发物：直接干燥法(GB/T 5528-2008)；不溶性杂质：分离称重法(GB/T 15688-2008)；酸值：中和滴定法(GB/T 5530-2005)；过氧化值(POV)：硫代硫酸钠滴定法(GB/T 5538-2005)；碘值：硫代硫酸钠滴定法(GB/T 5532-2008)；皂化值：滴定法(GB/T 5534-2008)；不皂化物：己烷提取法(GB/T 5535.2-2008)；灰分：灼烧称重法(GB5009.4-2010)。

米糠油中营养成分的测定：维生素 E：高效液相色谱法(GB/T 5009.82-2003)；胆固醇：高效液相色谱法(GB/T 22220-2008)；甾醇：质谱分析方法(GB/T 6041-2002)；谷维素：分光光度法。

脂肪酸组成测定：采用气相色谱-质谱联用法。气相色谱及质谱条件：DB-1 毛细管柱(30m×0.32mm)；升温程序：柱温 100℃保持 5min，以 10℃/min 的速度升至 200℃，保持 5min，以 5℃/min 的速度升至 220℃保持 10min；进样口温度：220℃；He：1.0 mL/min；进样量：0.5 mL。质谱条件：EI 离子源；电子能量为 70 eV；离子源温度 350℃。

2 结果与分析

2.1 米糠油的理化指标及营养成分

精炼米糠油的理化指标及营养成分测定结果见表 1。

2.2 不同提取方法对米糠油脂肪酸组成的影响

采用气-质联用色谱分析法对精炼米糠油脂肪酸组分进行分析测定，结果如表 2、图 1 所示。

由表 2、图 1 可以看出，精炼米糠油中脂肪酸主要为棕榈酸、油酸和亚油酸，分别为 17.7%、46.74% 和 29.34%，不饱和脂肪酸含量达到 77.45%。

表 1 米糠油的理化指标及营养成分

理化指标	色泽(罗维朋比色槽 25.4mm)	水分及挥发物/%	不溶性杂质/%	酸值 (KOHmg/g)	过氧化值 (mmol/kg)
测定值	黄 9; 红 4.4	0.037	0.06	1.33	0.4208
理化指标	碘值(I) (g/100g)	皂化值 (KOHmg/g)	不皂化物 (g/kg)	灰分 (%)	
测定值	132	231	30	0.026	
营养成分	维生素 E (10 ⁻² mg/g)	胆固醇 (10 ⁻² mg/g)	甾醇 (g/kg)	谷维素 (%)	
测定值	16.7	<2.6	1.7	1.62	

表 2 精炼米糠油的脂肪酸组成

脂肪酸名称	肉豆蔻酸	十六碳 烯酸	棕榈酸	硬脂酸	油酸
相对质量分数/%	1.2	0.41	17.77	2.16	46.74
脂肪酸名称	亚油酸	亚麻酸	二十碳 烯酸	不饱和 脂肪酸	饱和脂 肪酸
相对质量分数/%	29.34	0.54	0.42	77.45	21.13

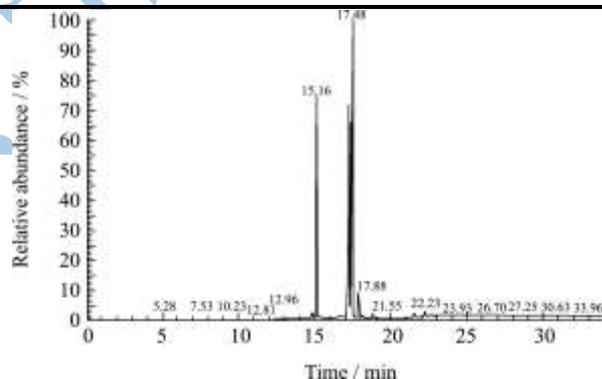


图 1 精炼米糠油的总离子色谱图

Fig.1 TIC of rice bran oil

2.3 光照条件对米糠油氧化稳定性的影响

称取米糠油 50 g 若干份装入 PET 瓶中并旋紧瓶盖密封，分别放置在室温避光、自然光、日光灯(9 W)和紫外光(9 W)条件下贮藏，定期检测米糠油的 POV 值，考察不同光照条件对米糠油稳定性的影响，结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出，不同光照条件下贮藏的米糠油 POV 值都随时间的延长而升高，其中，日光灯照射下的米糠油 POV 值升高最快，其次是自然光，避光条件下米糠油最稳定，其 POV 值一直保持在较低的水平，室温下避光贮藏 110 d，其 POV 值由 0.4208 mmol/kg 增加到 0.9891 mmol/kg。可见，避光可有效

地延缓米糠油氧化,说明米糠油适宜于用遮光容器盛装,并于避光条件下贮藏。

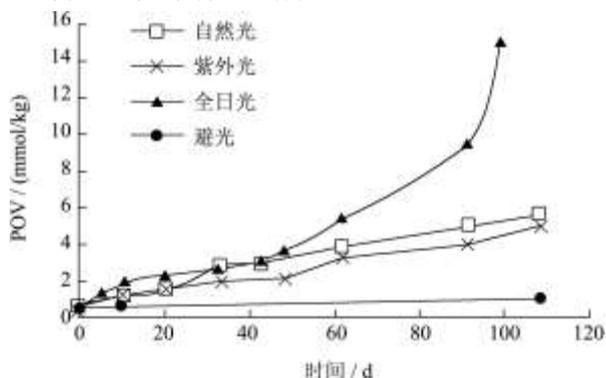


图2 光照对米糠油氧化稳定性的影响

Fig.2 Light effect on oxidation stability of rice bran oil

2.4 温度对米糠油氧化稳定性的影响

将 50 g 米糠油装入 100 mL 碘量瓶中,分别置于 25、30、40、50、60 °C 的恒温箱中,定期检测米糠油的 POV 值,结果如图 3 所示。

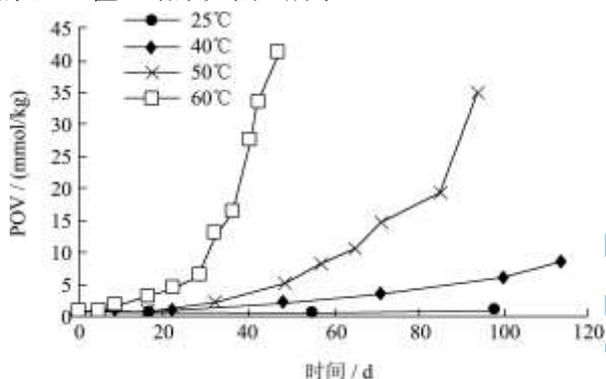


图3 温度对米糠油氧化稳定性的影响

Fig.3 Temperature effect on oxidation stability of rice bran oil

由图 3 可知,米糠油的氧化稳定性受温度的影响较大,在不同温度条件下,米糠油的 POV 值都随贮藏时间的延长而升高,温度越高,POV 值增加越快,在 40 °C 以下贮藏,米糠油的 POV 值随时间延长增加缓慢,但当温度达到 50 °C 以后时,米糠油的 POV 值随时间的延长迅速增加。这是因为热能够引发油脂自动氧化链反应,促进游离基产生,加快氢过氧化物的聚合和分解,增加氧化反应速度。

2.5 氧气对米糠油稳定性的影响

分别称取 50 g 米糠油若干份置于 100 mL 碘量瓶中,分成两组,一组将瓶口密封,另一组敞开瓶盖,放置在室温下,定期测定其 POV 值,结果如图 4 所示。

由图 4 可见,密封和暴露空气中的米糠油 POV 值随贮藏时间延长均有所上升,但二者差异不是很明显,说明空气中的氧气对米糠油的氧化反应具有一定的促进作用,但因为提高氧的浓度会促进氧化反应的

发生,但因碘量瓶的瓶口较小,与空气接触面积不大,导致氧气的影响不明显。

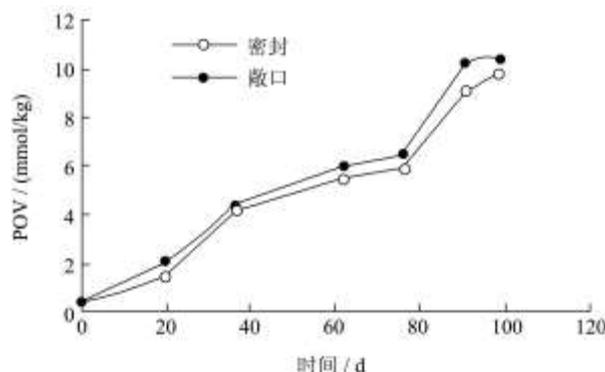


图4 氧气对米糠油氧化稳定性的影响

Fig.4 Oxygen effect on oxidation stability of rice bran oil

2.6 米糠油氧化动力学研究

为了更清楚的了解米糠油的稳定性与温度之间的关系,根据化学反应动力学原理^[6],分别用零级反应动力学方程 $c = -kt + c_0$ 和一级反应动力学方程 $c = c_0 \cdot e^{-kt}$ 对米糠油不同温度下贮藏过程中的 POV 值进行拟合,得到回归方程和相关系数,结果如表 3 所示。

表 3 米糠油在不同贮藏条件下过氧化值的回归方程

Table 3 POV regression equation of rice bran oil in different storage

贮藏温度/°C	零级反应 回归方程	零级反应 回归系数	一级反应 回归方程	一级反应 回归系数
25	$c = 0.0055t + 0.3613$	0.9332	$c = 0.3916e^{0.0086t}$	0.9668
40	$c = 0.0672t - 0.0346$	0.9517	$c = 0.542e^{0.0256t}$	0.9740
50	$c = 0.2841t - 3.3949$	0.7855	$c = 0.5397e^{0.0451t}$	0.9900
60	$c = 0.7989t - 6.3572$	0.7981	$c = 0.5528e^{0.0959t}$	0.9850

由表 3 可知,相同温度下,一级反应速率方程的回归系数大于零级反应,拟合度高,说明米糠油的氧化反应属于一级反应。

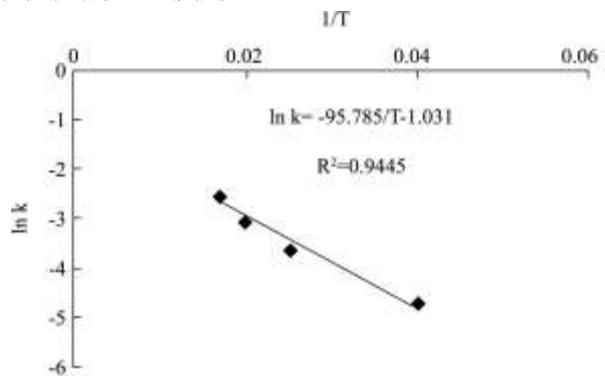


图5 米糠油过氧化值变化的 Arrhenius 曲线

Fig.5 POV Arrhenius of rice bran oil

根据 Arrhenius 公式^[7],反应速率常数 k 与温度 T 之间的关系如下:

$$k = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

对方程两边取对数, 得到 Arrhenius 公式的对数形式:

$$\ln k = (-\frac{E_a}{RT}) + \ln A_0 \quad (2)$$

用 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 结果见图 5。

由图 5 可知, $E_a/R=95.785$, $\ln A_0=-1.0316$, $R^2=0.9445$, 说明 $\ln k$ 与 $1/T$ 具有很好的相关性。

代入公式 (1), 可以得到米糠油氧化反应动力学模型为:

$$k = 0.3564e^{-\frac{796.36}{RT}}$$

2.7 米糠油货架期预测

表 4 不同温度下米糠油的货架期

Table 4 Shelf-life of rice bran oil in different temperature

贮藏温度/°C	速率常数	货架期/d
20	0.002965	1068
25	0.007727	410
30	0.01463	216

以 POV 值 10 mmol/kg 作为米糠油货架期的终点, 根据米糠油氧化动力学模型, 可计算出不同温度下米糠油的氧化反应速率常数, 代入一级反应回归方程, 即可计算出不同温度下米糠油的货架期, 结果如表 4 所示。

由表 4 可以看到, 米糠油的货架期随贮藏温度的升高而缩短。在室温 (25 °C) 条件下, 米糠油的货架期为 410 d, 而在 20 °C 条件下, 米糠油的货架期可达 1068 d, 说明米糠油具有很好的稳定性。

3 结论

3.1 米糠油中不饱和脂肪酸含量为 77.45%, 其中棕榈酸 17.77%、油酸 46.74%、亚油酸 29.34%。

3.2 米糠油的氧化稳定性受温度、光照和氧气的影响, 温度越高, 氧化速度越快, 稳定性越差; 不同光照条件下米糠油的氧化稳定性顺序为: 避光>紫外光>自然光>日光灯; 空气中的氧气会加速米糠油氧化, 因此, 米糠油适宜于密封、低温、避光保存。

3.3 米糠油氧化遵循一级化学反应, 其动力学模型为

$k = 0.3564e^{-\frac{796.36}{RT}}$, 由此可推断米糠油在 20 °C、25 °C 和 30 °C 的货架期分别为 1068 d、410 d、216 d, 具有较好的稳定性。

参考文献

- [1] 刘宜锋. 米糠油新工艺[J]. 农产品加工, 2010, 5: 9-19
- [2] 吴雪辉, 周薇, 李昌宝, 等. 茶油的氧化稳定性研究[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(3): 96-99
- [3] 马文平, 纳鹏, 蔡同一, 等. 沙蒿籽油的氧化稳定性研究[J]. 食品科学, 2004, 25(1): 59-61
- [4] 阚建全. 食品化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2010
- [5] 陈正行. 21 世纪稻米精深利用的发展趋势[J]. 无锡轻工大学学报, 2004, 23(4): 104-110
- [6] S Manjula, R Subramanian. Simultaneous degumming, dewaxing and decolorizing crude rice bran oil using nonporous membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 66: 223-228
- [7] RAJAM L, SOBAN KUMAR D R, SUNDARESAN A, et al. A novel process for physically refining rice bran oil through simultaneous degumming and dewaxing [J]. J Am Oil Chem Soc, 2005, 82: 213-220