



# DHA藻油在核桃油中的应用研究

纪传炮<sup>1</sup>, 黄巍峰<sup>2\*</sup>, 沈倍羽<sup>1</sup>, 郑晓辉<sup>2</sup>, 陈蝶玲<sup>1</sup>  
(1.润科生物工程(福建)有限公司, 漳州 363503;  
2.广东润科生物工程有限公司, 汕头 515041)

**摘要:** 研究了添加2%、6%、8%、10%、15%、20% DHA(来源于DHA藻油, DHA含量按37%计)净含量的核桃油的保质期。考察了不同 DHA净含量的核桃油在62 ℃下存放35 d过程中的DHA含量、过氧化值、酸价和感官品质。实验结果表明: 添加不同DHA藻油含量的核桃油在62 ℃条件下存放35 d后, 都未出现哈败味及藻腥味, 滋气味、色泽、透明度、组织状态正常, 且过氧化值和酸价指标都符合相应国家标准的规定; 在DHA含量方面, 20% DHA净含量的核桃油中DHA含量下降最为明显, 其DHA损失率在所有样品中是最高的, 为17.13%; 其他样品的DHA含量比较稳定, 在整个35 d存放过程中, DHA损失率最高为6.41%。由此可以推算出添加不同DHA藻油含量的核桃油(DHA净含量在15%以内)在常温下储存, 其保质期都可达18个月以上。

**关键词:** 二十二碳六烯酸; DHA藻油; 核桃油; 食用油; 保质期

**中图分类号:** TS 225.1\*9      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-9989(2015)11-0143-05  
**DOI:**10.13684/j.cnki.spkj.2015.11.029

## Application of DHA algal oil in walnut oil

JI Chuan-pao<sup>1</sup>, HUANG Wei-feng<sup>2\*</sup>, SHEN Bei-yu<sup>1</sup>, ZHENG Xiao-hui<sup>2</sup>, CHEN Die-ling<sup>1</sup>  
(1.Runke Biological Engineering(Fujian)Co.,Ltd., Zhangzhou 363503;  
2.Guangdong Runke Biological Engineering Co.,Ltd., Shantou 515041)

收稿日期: 2015-05-27

\*通讯作者

基金项目: 福建省海洋高新产业发展专项项目(闽海洋高新[2013]12号)。

作者简介: 纪传炮(1985—), 男, 主要从事微藻DHA的研究和开发工作。

### 参考文献:

- [1] 刘丽萍. 小米营养及小米食品的开发[J]. 粮油加工与食品机械, 2003, (1): 48-49
- [2] 张超, 张晖, 李冀新. 小米的营养以及应用研究进展[J]. 中国粮油学报, 2007, 22(1): 51-55
- [3] 王富盛, 刘景圣. 多酶复合对玉米粉质构特性的影响[J]. 中国食物与营养, 2012, 18(3): 49-53
- [4] 张海燕, 丁玉, 尹瑞卿, 等. 脂肪酶活性的最新研究[J]. 生物学通报, 2007, 43(3): 16-17
- [5] 赵华梅, 王曼霞, 牟志春, 等. 食品工业中的谷氨酰胺转氨酶及其酶制剂[J]. 食品科技, 2008, 33(9): 137-141
- [6] 张瑞萍. 纤维素酶活力测定方法[J]. 印染, 2002, 28(8): 38-39
- [7] 高维, 丁文平, 夏文水, 等. 青霉纤维素酶催化水解壳聚糖的研究[J]. 食品工业科技, 2008, (1): 167-169
- [8] 董颖超, 秦玉昌, 李军国, 等. 小米粉RVA糊化特性的研究[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(7): 51-54
- [9] Gujral H S, Rosell C M. Functionality of rice flour modified with a microbial transglutaminase[J]. Cereal Science, 2004, 39: 225-230
- [10] 王凤, 黄卫宁, 堵国成, 等. 糯麦粉及转谷氨酰胺酶(TGase)在冷冻糯性糕团中的应用[J]. 食品科学, 2013, 34(5): 110-114
- [11] 李时. 应用统计学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005
- [12] 于国萍, 姜巍巍. 转谷氨酰胺酶对大豆蛋白粉黏度的影响[J]. 食品工业科技, 2011, 32(7): 100-102

**Abstract:** Shelf life of walnut oil added with different concentration of 2.0%, 6.0%, 8.0%, 10.0%, 15.0%, 20.0% net DHA (from 37% DHA algal oil) was studied. The study examined the following aspects: acid value, peroxide value, DHA content and sensory quality (samples placed at 62 °C for 35 d). Results showed that the samples didn't have rancidity flavor or algae smell, and the flavor, color, transparency has no a significant change comparing with the blank sample. Besides that, the peroxide value and acid value both comply with the national standard. However, for DHA content, the loss rate of DHA in walnut oil added with 20% net DHA was most obvious and highest which was 17.13%. The other samples are relatively stable, the highest loss rate of DHA was 6.41%. Conclusion could be drawn that shelf life of walnut oil added with no more than 15% of net DHA at normal temperature could reach at least 18 months.

**Key words:** docosahexaenoic acid; DHA algal oil; walnut oil; edible oil; shelf life

以裂壶藻(*Schizochytrium* sp.)或吾肯氏壶藻(*Ulkenia amoeboida*)或寇氏隐甲藻(*Crypthecodinium cohnii*)种为原料,通过发酵、分离、提纯等工艺生产的DHA藻油(DHA algal oil),是一种新食品原料,可以作为食品直接食用或作为食品原料在各种食品中添加使用,其特征性成分是对人体具有重要生理和保健功能的二十二碳六烯酸(DHA),是人体大脑和视网膜重要的组成部分,可以促进婴幼儿智力发展和视力发育<sup>[1-3]</sup>。它还有降低血脂、预防动脉硬化、预防心血管疾病和抗癌等生理功能<sup>[4-8]</sup>,是一种对人体非常重要的多不饱和脂肪酸(PUFAs)。

核桃油中含有多种脂肪酸如饱和脂肪酸棕榈酸、硬脂酸(总量小于10%),不饱和脂肪酸如油酸、亚油酸和亚麻酸(总量约90%),亚油酸含量最高,达58%~68%,亚麻酸含量一般在10%~15%,同时还含有多种对人体有益的维生素(如V<sub>A</sub>、V<sub>E</sub>、V<sub>D</sub>、V<sub>K</sub>等)、矿物质元素(如K、Na、Zn、Ca、P、Fe、Cu、Mn)以及其他生理活性物质(如角鲨烯、褪黑素、植物甾醇、磷脂、黄酮、胡萝卜素等),具有多种保健功能如降血脂、降胆固醇、清除自由基、增强抗氧化能力、提高记忆能力等<sup>[9-11]</sup>,是一种高级保健食用油,在国内及国际市场上备受消费者的青睐,市场前景广阔。将DHA藻油添加到核桃油中进行应用,在消费的健康概念上具有较好的同向性、良好的市场发展前景。人们在消费核桃油的同时,还能摄入一定量的DHA,可以满足人们自身的生理需要,同时还为儿童、孕妇等补充微藻DHA开辟了一条新的途径,具有重要的意义。

本文研究了添加2%、6%、8%、10%、15%、20% DHA(来源于DHA藻油, DHA含量按

37%计)净含量的核桃油在62 °C下存放35 d过程中的DHA含量、过氧化值、酸价和感官品质的变化,并根据食用油保质期预测方法来预测其保质期,为DHA藻油在核桃油中的添加应用提供科学数据和应用依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

DHA藻油(DHA含量≥35.0%):润科生物工程(福建)有限公司;核桃油:压榨一级,市售,符合国家标准《GB/T 22327—2008核桃油》要求;二十二碳六烯酸甲酯标准品:NU-CHEK PREP, INC;正庚烷、甲醇、氢氧化钾:国产优级纯。

### 1.2 仪器

GR-202电子分析天平:日本A&D公司;JJ500型精密电子天平:美国双杰兄弟有限公司;7890A气相色谱仪(带FID检测器):美国安捷伦科技有限公司;DB-23毛细管柱:J & W Scientific公司;鼓风干燥箱:上海博迅实业有限公司。

### 1.3 实验方法

1.3.1 食用油保质期预测 含有不饱和脂肪酸的油脂在应用过程中容易氧化变质,在油脂工业中通常采用Schaal烘箱法<sup>[12]</sup>抗氧化性能实验,对油脂进行加速破坏性试验,研究油脂在应用中的稳定性问题,从而反映出油脂的货架寿命。根据Arrhenius经验公式,对于正常化学反应,反应温度每升高10 °C,反应速度升高1倍,即 $K(T+10 °C)/K(T)=2$ (式中的K为反应速度),而反应速度与食品货架寿命成反比,即反应速度常数越大,货架寿命越短,因此有 $Q(T)/Q(T+10 °C)=2$ (式中Q为食品货架寿命),即有表1数据Q(T)、Q(T+10 °C)分别代表温度为T和温度为T+10 °C的货架寿命。

表1 温度与货架寿命系数关系

温度/℃	62	52	42	32	22	12
货架寿命系数	1	2	4	8	16	32

所以用Schaal烘箱法抗氧化性实验,在62℃恒温箱内实验1 d相当于常温22℃时贮藏16 d,并相当于15℃时贮藏1个月。

利用Schaal烘箱法来测定其不同时间内的DHA含量、过氧化值和酸价,并对其感官品质进行评价,并根据以上指标的变化来预测其保质期<sup>[13-14]</sup>。

1.3.2 不同DHA浓度核桃油的配制 需要配制DHA净含量为2%、6%、8%、10%、15%、20%的含微藻DHA核桃油,分别称取7.4073 g(精确至0.0001 g)、16.2162、21.6224、27.0271、40.5413、54.0542 g的DHA藻油(按DHA净含量为37%计算)和92.5927、83.7838、72.9729、59.4587、45.9458 g核桃油,将两者混合,搅拌均匀即为含微藻DHA的核桃油,并分装到12支螺口管中,充氮气,置于(62±1)℃的烘箱中,按规定的时间取出并冷却至室温来测定、评价其DHA含量、过氧化值、酸价和感官品质。

### 1.3.3 DHA含量测定

1.3.3.1 标准液的制备 称取二十二碳六稀酸甲酯标准品约0.1 g到容量瓶中,定容至50 mL,制成约2 mg/mL标准品储备液,再取5 mL储备液定容至50 mL,制成约0.2 mg/mL的标准液,每次检测样品,应同时检测标准样品。

1.3.3.2 气相色谱条件 色谱柱:DB-23(30 m×0.25 mm×0.25 μm);检测器:FID;进样口温度:300℃,检测器温度:250℃,进样量为1 μL。初始温度为50℃,以10.0℃/min升温至180℃,保持5 min再以5.0℃/min升温至230℃,保持2 min,分流比20:1。

1.3.3.3 样品液的制备 称取油样重约0.05 g(准确至0.0001 g),正庚烷稀释定容至25 mL,移取2 mL置于具塞试管中,加入4 mol/L氢氧化钾-甲醇溶液0.5 mL,旋紧盖子,充分振荡1 min以上,静置10 min至反应液分层澄清;如果有有机层混浊,可离心使之澄清;吸取上层有机层液过滤膜过滤后上机,结果用外标法分析。

1.3.4 过氧化值、酸价的测定<sup>[15]</sup> 按照国家标准《GB/T 5009.37—2003食用植物油卫生标准的分析方法》中规定的方法对样品的过氧化值、酸价指

标进行测定。

1.3.5 感官品质评价 经由6人组成的感官品评小组对从烘箱中取出并冷却至室温样品的气味、口感、滋味进行评测,并与空白对照样品(未添加DHA藻油的核桃油)进行对比,按0无藻腥味;1有极轻微藻腥味,2轻微藻腥味,3重藻腥味进行评分评定。另对所有含微藻DHA的核桃油样品的外观、色泽、组织状态进行目测评价,并与空白对照样品(未添加DHA藻油的核桃油)进行对比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同DHA净含量核桃油中DHA含量随时间的变化

对添加不同DHA净含量2%、6%、8%、10%、15%、20%的核桃油在62℃条件下存放35 d内的DHA含量进行了测定,结果见图1。

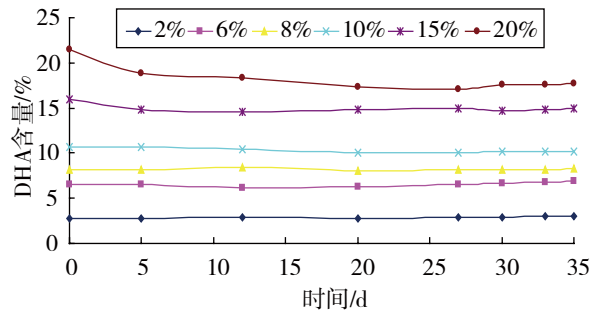


图1 不同DHA净含量核桃油中的DHA含量变化

由图1可知,添加2%、6%、8%、10%、15%、20% DHA净含量的核桃油在62℃下存放35 d的过程中,20% DHA净含量的核桃油中DHA含量下降最为明显,DHA损失率最高,在整个35 d存放过程中的损失率为17.13%;其他各样品在整个35 d存放过程中,15% DHA净含量的核桃油中DHA损失率是最高的,损失率为6.41%,10% DHA净含量的核桃油中的DHA损失率为4.69%,2%、6%、8% DHA净含量的核桃油中的DHA含量基本上无变化,这说明15% DHA净含量以内的核桃油中微藻DHA稳定性较好。油脂的分子化学结构及其脂肪酸组成,特别是双键的数量和立体结构位置是决定其氧化稳定性的主要原因,由于DHA含有多个“戊碳双烯”结构及5个活泼的亚甲基,这些活泼的亚甲基使得DHA极易受光、氧、过热、金属离子(如Fe<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>)及自由基的影响,产生氧化、酸败、聚合、双键共轭等化学反应,非常容易发生氧化反应,双键个数越多越容易氧化<sup>[16-18]</sup>。低DHA净含量的核桃油,其中所含的双键数量较

少, 油脂氧化较慢, DHA含量下降速度较慢; 而较高DHA净含量的核桃油, 由于含有的双键数量较多, 氧化的速度较快, 使得其中的DHA含量下降速度也较为明显。

### 2.2 不同DHA净含量核桃油过氧化值随时间变化

对添加不同DHA净含量2%、6%、8%、10%、15%、20%的核桃油在62℃条件下存放35 d内的过氧化值进行了测定, 结果见图2。

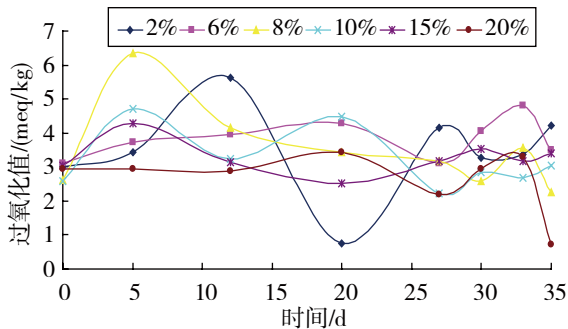


图2 不同DHA净含量核桃油的过氧化值变化

由图2可知, 添加2%、6%、8%、10%、15%、20% DHA净含量的核桃油在62℃下放置35 d的整个过程中, 所有样品的过氧化值指标都符合国家标准《GB 2716—2005食用植物油卫生标准》(规定过氧化值 $\leq 0.25$  g/100 g)、国家行业标准《SB/T 10292—1998食用调和油》(规定过氧化值 $\leq 12$  meq/kg)的要求。由此可根据表1中的系数关系推算, 不同DHA净含量的核桃油在62℃条件下储存35 d, 相当于在常温下其保质期在18个月内, 其过氧化值指标不会超过国家标准或行业标准的规定。多不饱和脂肪酸(PUFAs)氧化成氢过氧化物, 同时氢过氧化物聚合和分解小分子化合物, 在油脂氧化初期氢过氧化物的形成速率远远大于其分解速率, 过氧化值上升较快, 同时由于造成其氧化的因素逐渐减少, 氢过氧化物不稳定随之增加, 分解速度超过聚合速度, 过氧化值下降。在此过程中受光、热和其他因素的影响, 氢过氧化物的聚合和分解速度不平衡, 会导致过氧化值有波动<sup>[19-20]</sup>。

### 2.3 不同DHA净含量核桃油酸价随时间的变化

对添加不同DHA净含量2%、6%、8%、10%、15%、20%的核桃油在62℃条件下存放35 d内的酸价进行了测定, 结果见图3。

由图3可知, 全部样品的酸价指标都符合国家标准《GB 2716—2005食用植物油卫生标准》(规定酸价 $\leq 4$ 或 $3$  mg KOH/g)的要求, 由于所采用核桃油的酸价较高(酸价为 $1.97$  mg KOH/g), 导致

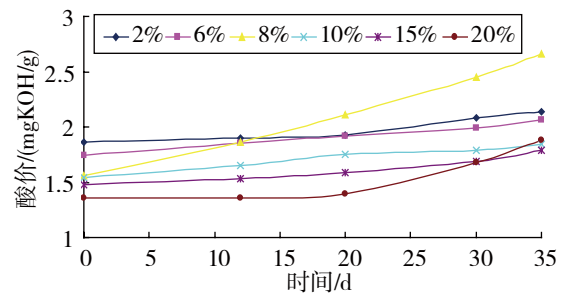


图3 不同DHA净含量核桃油的酸价变化

最终添加DHA藻油的核桃油产品的酸价要高于国家行业标准《SB/T 10292—1998食用调和油》(规定酸价 $\leq 1.0$  mg KOH/g)的规定。8% DHA净含量的核桃油酸价在62℃条件下放置35 d过程中, 其增加速度比较明显, 在放置35 d后, 其酸价达到 $2.66$  mgKOH/g; 而其他不同DHA净化量的核桃油样品酸价增长比较缓慢, 在放置35 d后, 酸价指标最高的达到 $2.22$  mgKOH/g(2% DHA净含量)。由此可根据表1中的系数关系推算, 不同DHA净含量的核桃油在62℃条件下储存35 d, 相当于在常温下保质期在18个月内, 酸价指标不会超过国家标准规定的数值。

### 2.4 不同DHA净含量核桃油的感官品质评价

对添加不同DHA净含量2%、6%、8%、10%、15%、20%的核桃油在62℃条件下存放35 d内的感官品质进行了评价, 结果见表2。

表2 不同DHA净含量核桃油的感官评价结果

放置时间/d	不同DHA净添加量的核桃油样品						
	0(空白样)	2%	6%	8%	10%	15%	20%
0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0
27	0	0	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0	0	0
33	0	0	0	0	0	0	0
35	0	0	0	0	0	0	0

由表2可知, 添加2%、6%、8%、10%、15%、20% DHA净含量的核桃油在62℃下放置35 d过程中, 经过6人的感官评价, 均无出现哈败味及藻腥味, 感官品质也都符合国家标准《GB 2716—2005食用植物油卫生标准》、国家行业标准《SB/T 10292—1998食用调和油》的规定要求范围之内。另对所有样品的外观进行了观察, 并与对照空白样品(未添加DHA藻油的核桃油)进行了对比, 所有样品的色泽、透明度、组织状态与



对照空白样品无明显区别,这说明在核桃油中添加20% DHA净含量以内的DHA藻油,不会影响核桃油的感官品质。由此可根据表1中的系数关系推算,不同DHA净含量的核桃油在62℃条件下储存35 d,相当于在常温下其保质期在18个月内,其感官性质与对照空白样品(未添加DHA藻油的核桃油)相比不会发生明显的变化。

### 3 结论

添加不同DHA藻油含量的核桃油(DHA净含量2%、6%、8%、10%、15%、20%)在62℃条件下放置35 d后,所有样品未出现哈败味及藻腥味,滋气味、色泽、透明度、组织状态都与未添加DHA藻油的核桃油对比无明显区别;所有样品的过氧化值、酸价指标都符合国家标准《GB 2716—2005食用植物油卫生标准》的规定要求;在DHA含量方面,20% DHA净含量的核桃油中的DHA含量下降最为明显,DHA损失率最高,在整个35 d存放过程中的损失率为17.13%;其他各样品在整个35 d存放过程中,15% DHA净含量的核桃油中DHA损失率最高,为6.41%;10% DHA净含量的核桃油中的DHA损失率为4.69%,2%、6%、8% DHA净含量的核桃油中的DHA含量基本上无变化,这说明15% DHA净含量以内的核桃油中的微藻DHA是比较稳定的,由此可以推算出添加不同DHA藻油含量的核桃油(DHA净含量在15%以内)在常温下储存,其保质期可达18个月以上。

#### 参考文献:

- [1] Birch E E, Hoffman D R, Uauy R, et al. Visual acuity and the essentiality of docosahexaenoic acid and arachidonic acid in the diet of term infants[J]. *Paediatric Research*,1998,44:201-209
- [2] Martha N, William E C, DON S L, et al. Biochemical and functional effects of prenatal postnatal  $\omega$ -3 fatty acid deficiency on retina and brain in rhesus monkeys[J]. *Medical Sciences*,1986,83:4021-4025
- [3] Gregory J A,William E C, Julie D C. Docosahexaenoic acid is the preferred dietary n-3 fatty acid for the development of the brain and retina[J]. *Pediatric Research*,1990,27:89-97
- [4] Mori T A, Bao D Q, Burke V, et al. Docosahexaenoic acid but not eicosapentaenoic acid lowers ambulatory blood pressure and heart rate in humans[J]. *Hypertension*,1999,34:253-260
- [5] Siscovick D S. Dietary-intake and cell-membrane levels of long-chain n-3 polyunsaturated fatty acids and the risk of primary cardiac-arrest[J]. *Journal of the American Medical Association*,1995,274(17):1363-1367
- [6] H Timmer-Bosscha, et al. *J. Natl[J]. cancer Inst*,1989,81(14):1069
- [7] Popp-Snijders C, Schouten J A, Heine R J, et al. Dietary supplementation of omega-3 polyunsaturated fatty acids improves insulin sensitivity in non-insulin dependent diabetes[J]. *Net J Med*,1986,29:74-79
- [8] Bartsch H, Nari J, Owen R W. Dietary Polyunsaturated fatty acids and cancer of the breast and colorectum: emerging evidence for their role as risk modifiers[J]. *Carcinogenesis*, 1999,20(12):2209-2218
- [9] 管伟举,陈钊,谷克仁.核桃油研究进展[J].*粮食与油脂*, 2010,(5):39-41
- [10] 赵声兰,陈朝银,葛锋,等.核桃油功效成分研究进展[J].*云南中医学院学报*,2010,33(6):71-74
- [11] 王基建,郝艳宾,齐建勋.核桃油研究进展[J].*食品科学*, 2004,25(11):364-366
- [12] 魏东.微胶囊多不饱和脂肪酸粉末的氧化稳定性研究[J].*食品工业科技*,2007,28(7):88-93
- [13] 周柏玲,李蕾,孙秋雁,等.玉米醇溶蛋白复合膜包衣对核桃仁酸败抑制效果的研究[J].*农业工程学*.2004,20(3): 180-182
- [14] 王兴国,裴爱泳,史小华,等.抗坏血酸棕榈酸酯在不同油品中的抗氧化性能研究[J].*中国油脂*.2000,25(3):52-55
- [15] GB/T 5009.37—2003食用植物油卫生标准的分析方法[S]
- [16] 陈新民.油脂的氧化作用及天然抗氧化剂[J].*四川粮油科技*,2001,69(1):8-10
- [17] 徐芳,卢立新.油脂氧化机制及含油脂食品抗氧化包装研究进展[J].*包装工程*,2008,29(6):23-26
- [18] 李勇,苏世彦.DHA的功效及其在食品工业中的应用[J].*食品工业*,1996,(3):12-14
- [19] 毕艳兰.油脂化学[M].北京:化学工业出版社,2005
- [20] 朱加虹.浅谈油脂酸败及其过氧化值测定[J].*食品工业*, 2001,(3):44-46