

硼氢化钾作还原剂降低高度 不饱和脂肪酸乙酯中的过氧化值

陈东红* 李桂玲 (同济医科大学, 武汉 430030)

摘要 利用硼氢化钾的还原性,降低主要成份为二十碳五烯酸乙酯(EPA乙酯)和二十二碳六烯酸乙酯(DHA乙酯)的高度不饱和脂肪酸乙酯中的过氧化值。此法以乙醇为溶剂,硼氢化钾还原剂用量 $\leq 3\%$,反应时间30~60min,方法简便,有显著的除过氧化物效果。

关键词 高度不饱和脂肪酸乙酯 EPA乙酯 DHA乙酯 过氧化物

一些鱼油制剂中含有丰富的多不饱和脂肪酸或其酯类,如二十碳五烯酸(eicosapentaenoic acid EPA)和二十二碳六烯酸(docosahexenoic acid DHA),生理研究认为其中含有的 ω -3系列高度不饱和脂肪酸在人及动物体内可转变为具有抗凝血功能的前列腺素 I_3 (PG $_3$),能抑制血栓素 A_2 (TXA $_2$)的生成^[1]。其临床实验也反应出副作用小的优点,是一种很有前途的抗血管疾病药物^[2]。但由于EPA及DHA的高度不饱和性,易被氧化形成过氧化物,使油脂的过氧化值(peroxide value POV)超过限定指标而不能使用。我们用硼氢化钾作为还原剂进行降POV的尝试,结果令人满意。

1 材料

鱼脂酸乙酯(含EPA乙酯及DHA乙酯总量大于20%,POV1.08%)由本实验室制备;硼氢化钾、无水乙醇;分析纯;

2 方法

2.1 操作 将鱼脂酸乙酯和硼氢化钾分别溶于适量无水乙醇中,混合后置磁力搅拌器上加温搅拌30~60min。再用等体积蒸馏水洗涤三次以除掉未反应完的硼氢化钾至油脂为澄清液体,以3000转/min离心20min除掉残留水份,收集上层鱼脂酸乙酯产品。

2.2 分析测定

2.2.1 POV的测定按国家标准GB5009.37—85^[3]

中过氧化值项测定。精确称取2~3g样品于250ml碘瓶中,加30ml三氯甲烷—冰乙酸(2:3)混合液,使样品完全溶解。加入1.00ml饱和碘化钾溶液,密闭瓶盖振摇0.5min,置暗处放置3min。取出加100ml水,摇匀后立即用0.002N硫代硫酸钠标准溶液滴定,至淡黄色时加1ml淀粉指示液,继续滴定至蓝色消失为终点。同时做未加样品的试剂空白试验。按下式计算样品的过氧化值。

$$POV\% = \frac{(V_{\text{样品}} - V_{\text{空白}}) \times N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 0.1269}{m_{\text{样品质量}}(g)}$$

式中:V样品, V空白分别为样品和空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,ml;0.1269为1N硫代硫酸钠1ml相当于碘的克数。

2.2.2 EPA乙酯及DHA乙酯含量的测定 取样品10 μ l加正己烷1.00ml,取2 μ l进行气相色谱分析。色谱条件:103型气相色谱仪(上分三厂);2m $\times$ 3mm玻璃柱;酸洗101白色担体涂以10%二乙醇丁二酸酯;载气氮气流速50ml/min;火焰电离检测器;柱温200 $^{\circ}$ C,气化室和检测器温度为270 $^{\circ}$ C。外标法定量,标准品为99%EPA乙酯(Sigma公司)和99%DHA乙酯(Sigma公司)。定量精密度CV=4.7%。

3 结果与讨论

经处理后样品中过氧化物的残留量受硼氢化钾浓度、反应温度、反应时间等因素的影响,其结果

* 陈东红,男,39岁。1978年毕业于华中师大化学系,86年获硕士学位,讲师。

分别讨论如下。

3.1 硼氢化钾(KBH₄)的浓度

将10 g POV 为 1.08% 的鱼脂酸乙酯三份分别溶于20 ml 无水乙醇中,不同量的硼氢化钾溶于30 ml 无水乙醇中,两者混合后煮沸回流置磁力搅拌器上搅拌30 min,其结果如表1。

表1

实验次序	WKBH ₄ (g)/30ml乙醇	POV残留量(%)
1	0.1	0.192
2	0.2	0.086
3	0.3	0.055

参照国家88年发布的食品卫生标准,一般油脂中 POV 含量应≤0.15%,从表 I 三次实验结果来看,当油脂的 POV 超过1%时,硼氢化钾与油脂的比例不应小于0.2:10。

3.2 反应温度

不同温度的三次平行对照实验结果如表2。

表2

实验次序	样品与试剂	反应时间(min)	温度(℃)	POV%
1	10g油脂/20ml乙醇	30	40	0.31
2	0.3gKBH ₄ /30ml乙醇	30	50	0.22
3	混 合	30	煮沸回流	0.06

可见40℃反应时明显不如煮沸回流的效果,其 POV 达0.31%超过国家标准,而煮沸回流的 POV 残留量仅为0.06%,远低于国家标准。故煮沸回流的反应温度是此法降过氧化值的重要条件。

3.3 反应时间

在以硼氢化钾与油脂的比例为0.3(g):10(g),反应温度保持煮沸回流的条件下,实验证明,反应时间以不少于30 min 为宜,超过60 min 时, POV 不再有明显的下降。

综合以上实验结果,我们在降低鱼脂酸乙酯 POV 的实际工作中,常采用硼氢化钾与鱼脂酸乙酯的重量比为0.3:10,反应温度为煮沸回流,时间

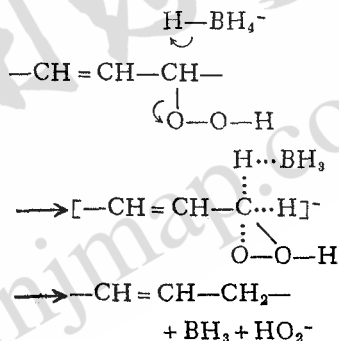
为30~60 min,一般都能有满意的降 POV 效果。但应注意,若油脂的 POV 超过3%且有严重的酸败臭味时,硼氢化钾的用量比例需随之增大,反应时间也需相应延长,此处不再赘述。

我们还用四氢铝锂(LiAlH₄)等负氢离子还原剂做过类似降 POV 比较,一些还原剂虽有一定效果,但均不及硼氢化钾理想。

3.4 反应机理探讨:

不饱和脂肪酸中过氧化物的形成,其过氧化链都处在活泼的烯丙式亚甲基上。

硼氢化钾是负氢离子转移型还原剂,具有亲核进攻性,过氧化物的还原作用机理,可考虑为双分子亲核取代历程。对于 EPA 和 DHA 这样未产生共轭的孤立碳碳双键没有还原作用。



参 考 文 献

- 1 Fischer S, Weber PC. Prostaglandin I₂ is formed in vivo in man after dietary eicosapentaenoic acid. Nature, 1984, 307 (12), 165.
- 2 Saynor R, Verel D and Gillott T. The long-term effect of dietary supplementation with fish lipid concentrate on serum lipid, bleeding time, platelets and angina. Atherosclerosis. 1984, 50: 3.
- 3 中华人民共和国国家标准. 食品卫生检验方法理化部分. 北京: 中国标准出版社, 1986.144.

收稿日期: 1993-03-11

Method Studies of Reducing Peroxide Value of the Highly Unsaturated Fatty Acid Ethyl Esters

Chen Donghong, Li Guilin

(Tongji Medical University, Wuhan 430030)

Abstract Using KBH_4 as reducing agent (3%), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ as solvent, controlling reaction time over 30—60 minutes, we try to decrease the peroxide value of the fish oil ethyl esters (the major compositions are ethyl eicosapentaenae and ethyl docosahexaenoate, or EPA ester and DHA ester). The experimental showed that the method is very easy and the deoxide is very effective.

Key word Highly unsaturated fatty acid ethyl esters EPA ester DHA ester Peroxide

(Original article on page 15)