

复配阿魏酸酰基抗氧化剂在煎炸过程中 抗氧化能力的评估

黄雅祺,张晋芳,高亮,王小三,黄健花

(江南大学食品学院,食品科学与技术国家重点实验室,食品安全与质量控制协同创新中心,江苏无锡214122)

摘要:向大豆油中添加不同量的阿魏酸酰胺类物质(阿魏酸苯乙酰胺、阿魏酸酪酰胺)与不同抗氧化剂(抗坏血酸棕榈酸酯、茶多酚棕榈酸酯、谷维素、迷迭香提取物、混合生育酚)的二元复配抗氧化剂,测定大豆油在不同煎炸时间下极性物质含量,以考察复配阿魏酸酰基抗氧化剂在煎炸过程中的抗氧化能力。结果表明:阿魏酸酪酰胺与茶多酚棕榈酸酯组成的复配抗氧化剂的抗氧化效果优于其他几种复配抗氧化剂,在二者的添加量各为250 mg/kg时,煎炸120 min内所得煎炸大豆油中极性物质含量最低,表现出最佳的抗氧化性能。研究结果为研究阿魏酸酰胺类物质的抗氧化机理及加快其工业化应用提供了重要依据。

关键词:阿魏酸苯乙酰胺;阿魏酸酪酰胺;抗氧化剂;复配

中图分类号:TS225.1;TS202.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2021)04-0076-04

Evaluation of the antioxidant capacity of compound ferulic acyl antioxidants during frying

HUANG Yaqi, ZHANG Jinfang, GAO Liang,
WANG Xiaosan, HUANG Jianhua

(Collaborative Innovation Center of Food Safety and Quality Control in Jiangsu Province, State Key Laboratory of Food Science and Technology, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: The binary with different compound antioxidants and dosages of ferulic acid amides (feruloylphenethylamine (FRP) and feruloyltyramine (FTP)) and different antioxidants (ascorbyl palmitate, tea polyphenol palmitate, oryzanol, rosemary extract and tocopherol) were added to soybean oil with different dosages, the content of polar substances in soybean oil at different frying time were determined to study the antioxidant capacity of compound ferulic acyl antioxidants during frying. The results showed that the FTP and tea polyphenol palmitate compound antioxidant had better antioxidant effect than other compound antioxidants, and when the dosages of FTP and tea polyphenol palmitate both were 250 mg/kg, the content of polar substances in fried soybean oil for frying 120 min was the lowest, showing the best antioxidant performance. It provided an important basis for studying the antioxidant mechanism of ferulic acid amides and accelerating their industrial application.

Key words: feruloylphenethylamine; feruloyltyramine; antioxidant; compound

收稿日期:2020-07-07;修回日期:2020-12-30

基金项目:新农科研究与改革实践项目

作者简介:黄雅祺(1999),女,在读本科,专业为食品科学与工程(E-mail) huangyq9912@126.com;张晋芳(1993),女,硕士,研究方向为脂质科学与技术(E-mail) zhangjinfang1801@163.com。黄雅祺、张晋芳同为第一作者。

通信作者:王小三,副教授,硕士生导师(E-mail) wxstongxue@163.com。

抗氧化剂是一类对油脂自动氧化有阻遏作用且能在很大程度上提高油脂氧化稳定性的物质,将其极少量的添加到油脂中,不仅可有效抑制煎炸油劣变,还可显著降低煎炸油中对人体健康产生危害的物质。因此,添加抗氧化剂是延长煎炸油使用寿命

最简单、经济且最易推广的方法^[1]。

在油脂中最为常用的合成抗氧化剂为叔丁基羟基茴香醚(BHA)、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)、叔丁基对苯二酚(TBHQ)和没食子酸丙酯(PG)。虽然在室温或者加速贮藏实验中它们可以作为有效的抗氧化剂,但在高温煎炸过程中,随着煎炸时间的延长,煎炸油体系中的抗氧化剂损耗增大(以挥发损耗为主),导致其抗氧化性能不佳^[2-4]。

近年来,有学者发现在煎炸温度下,谷维素可降低煎炸油中聚合物的含量^[5-6]。然而谷维素是一种混合物,已有研究表明谷维素中不同成分的性质差异较大^[7]。植物提取物在煎炸油中抗氧化效果的研究很多,迷迭香提取物已被证实在煎炸过程中具有较好的抗氧化效果^[8-9],但其主要的活性取决于鼠尾草酚、鼠尾草酸、迷迭香酚、迷迭香酮和迷迭香二酚等活性物质的含量^[10-11]。由于天然提取物成分相对复杂,大多来源于自然界的动植物或微生物,含量极低,提取困难,产率低且活性成分变异较大,从而限制了它们在油脂中的应用^[12]。

阿魏酸是一种天然抗氧化剂,主要存在于植物中,被广泛应用于食品中;但阿魏酸热稳定性差,无法在煎炸温度下发挥其抗氧化活性。研究表明,阿魏酸衍生物的抗氧化活性和热稳定性都显著优于阿魏酸^[13]。

单一抗氧化体系提高氧化稳定性的能力有限,为进一步提高抗氧化体系的稳定性和抗氧化活性,复配成为寻找更佳抗氧化效果抗氧化剂的途径,本文以实验室自制的阿魏酸酰基衍生物阿魏酸酰胺类物质与常见的天然抗氧化剂的二元复配体系为研究对象,探究复配抗氧化剂的抗氧化效果。在煎炸过程中,非挥发性反应产物总极性物质含量(TPC)随着煎炸时间的延长而稳定增加,因此以极性物质含量为指标,探究阿魏酸酰胺类物质与常见的5种天然抗氧化剂复配后在大豆油煎炸中的抗氧化能力。

1 材料与方法

1.1 实验材料

一级大豆油(未添加抗氧化剂),汇福粮油提供;谷维素(纯度>96%),浙江银河药业有限公司;抗坏血酸棕榈酸酯(纯度>98%),百灵威科技有限公司;茶多酚棕榈酸酯(纯度>70%)、迷迭香提取物(鼠尾草酚和鼠尾草酸含量约为6%),建明工业有限公司;90%混合生育酚(α -生育酚8%~10%, β -生育酚1%~3%, γ -生育酚62%~64%, δ -生育酚24%~26%),江苏科鼎生物制品有限公司;氢氧化钾、无水硫酸钠,上海国药试剂公司;四氢呋喃、

正己烷均为色谱纯,百灵威科技有限公司;37种脂肪酸甲酯混合标准品, Sigma公司;阿魏酸苯乙酰胺(FRP)和阿魏酸酪酰胺(FTP)(纯度>95%),采用高亮等^[14]的方法在实验室制备。

E304 不锈钢茶叶滤网(6.7 cm 平底漏),市购; YF-81 单缸单筛电炸炉,广州市粤顺西厨设备有限公司;EL 204 电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;C-MAG HS 4 加热磁力搅拌器,艾卡(广州)仪器设备有限公司;Waters 2414 型示差折光检测器、Waters 1525 型高效液相色谱仪, Waters 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 添加抗氧化剂大豆油的配制

准确称取0.200 g 抗氧化剂,加入100 g 未添加抗氧化剂的大豆油,50℃下超声加热辅助溶解,制成抗氧化剂含量为2 000 mg/kg 的母液。然后分别称取10、25、40 g 母液于90、75、60 g 未添加抗氧化剂的大豆油中,从而获得抗氧化剂添加量分别为200、500、800 mg/kg 的大豆油。

1.2.2 煎炸条件

配方食物的制作采用张晋芳^[15]的方法。称取40 g 马铃薯淀粉、10 g 葡萄糖、10 g 硅胶,加入40 mL 煮沸过的水,混匀,再加80 mL 沸水,置于预热到110℃的可加热磁力搅拌器,持续搅动加热8 min。

煎炸在文献[16]方法上进行改进,具体如下:向烧杯中加入大豆油(100 g),放入磁力搅拌子,转速为500 r/min,升温至(180±5)℃保持10 min,投入装有配方食物(10 g)的模拟煎炸篮,停止搅拌煎炸20 min,取出薯条继续搅拌90 min。于60、80、100、120 min 各取样10 mL,待测。

1.2.3 极性物质含量的测定

采用高效空间排阻色谱法分离煎炸油中的极性组分^[15]。色谱条件:Styragel 凝胶色谱保护柱+Styragel HR 1 TH 柱(Φ 7.8 mm×300 mm)+Styragel HR 0.5 TH 柱(Φ 7.8 mm×300 mm);柱温35℃;进样量10 μ L;流速0.7 mL/min;流动相为四氢呋喃;示差折光检测器(检测池温度35℃)。

将所得的极性组分配制成10 mg/mL 溶液,经0.22 μ m 滤膜过滤后,参照GB 5009.202—2016《食品安全国家标准 食用油中极性组分(PC)的测定》采用HPLC测定极性物质含量。

1.2.4 数据处理

煎炸实验均进行2次,每个指标重复测定3次,结果用“平均值±标准差”表示,采用SPSS 22.0 进行显著性分析, $P < 0.05$ 表示存在显著性差异。采

用 Origin8.0 和 Excel 制作图表。

2 结果与讨论

2.1 阿魏酰基抗氧化剂二元复配体系的筛选

各复配抗氧化剂均按在油脂中总添加量为 500 mg/kg 进行两两等量添加,阿魏酸苯乙酰胺、阿魏酸酪酰胺分别与其他抗氧化剂复配对极性物质含量的影响分别见表 1 和表 2。

从表 1、表 2 可知,在煎炸大豆油体系中阿魏酸酪酰胺与茶多酚棕榈酸酯的复配抗氧化效果显著优

于其他复配体系和阿魏酸苯乙酰胺的复配体系。国内学者也证实在 160 °C 煎炸温度下以茶多酚棕榈酸酯为主的复配抗氧化剂抗氧化效果良好,略弱于 TBHQ^[17]。这是由于抗氧化剂发挥抗氧化活性,除了与自身提供氢离子与自由基反应有关,还与两者在不同体系中的接触方式有关^[18]。有学者指出抗氧化剂复配后会降低抗氧化剂之间的电位落差,使得反应更容易发生^[19-20]。综上所述,选择阿魏酸酪酰胺与茶多酚棕榈酸酯的复配体系进行下一步研究。

表 1 阿魏酸苯乙酰胺与不同抗氧化剂的二元复配体系对大豆油在不同煎炸时间下极性物质含量的影响

抗氧化剂配方组合	配比	极性物质含量/%			
		60 min	80 min	100 min	120 min
FRP + 抗坏血酸棕榈酸酯	1:1	15.5 ± 0.60 ^{dB}	22.0 ± 0.36 ^{cB}	29.7 ± 0.91 ^{bA}	39.3 ± 0.87 ^{aB}
FRP + 茶多酚棕榈酸酯	1:1	14.3 ± 0.61 ^{cC}	19.2 ± 0.24 ^{bC}	28.6 ± 0.34 ^{aA}	33.0 ± 0.17 ^{aC}
FRP + 谷维素	1:1	17.1 ± 0.25 ^{cA}	25.3 ± 0.76 ^{bA}	30.5 ± 0.86 ^{bA}	41.9 ± 0.29 ^{aA}
FRP + 迷迭香提取物	1:1	16.4 ± 0.72 ^{dB}	22.0 ± 0.62 ^{cB}	30.1 ± 0.93 ^{bA}	38.1 ± 0.69 ^{aB}
FRP + 混合生育酚	1:1	16.9 ± 0.97 ^{cA}	24.4 ± 0.87 ^{bA}	29.9 ± 0.50 ^{bA}	40.9 ± 0.74 ^{aA}

注:同行中不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$);同列中不同大写字母表示差异显著($P < 0.05$)。下同

表 2 阿魏酸酪酰胺与不同抗氧化剂的二元复配体系对大豆油在不同煎炸时间下极性物质含量的影响

抗氧化剂配方组合	配比	极性物质含量/%			
		60 min	80 min	100 min	120 min
FTP + 抗坏血酸棕榈酸酯	1:1	16.7 ± 0.96 ^{dA}	22.2 ± 0.84 ^{cA}	27.4 ± 0.25 ^{bB}	36.0 ± 0.94 ^{aB}
FTP + 茶多酚棕榈酸酯	1:1	12.1 ± 0.68 ^{dB}	15.8 ± 0.17 ^{cB}	21.1 ± 0.58 ^{bC}	28.2 ± 0.88 ^{aC}
FTP + 谷维素	1:1	18.0 ± 0.71 ^{cA}	22.3 ± 0.15 ^{cA}	33.0 ± 0.45 ^{bA}	40.6 ± 0.61 ^{aA}
FTP + 迷迭香提取物	1:1	15.1 ± 0.30 ^{bAB}	19.8 ± 0.68 ^{bA}	28.9 ± 0.32 ^{aB}	35.4 ± 0.72 ^{aB}
FTP + 混合生育酚	1:1	14.5 ± 0.12 ^{cAB}	21.7 ± 0.97 ^{bA}	27.3 ± 0.42 ^{aB}	33.5 ± 0.91 ^{aB}

2.2 复配阿魏酰基抗氧化剂之间的量效关系

总添加量为 500 mg/kg,煎炸时间 120 min,改变阿魏酸酪酰胺与茶多酚棕榈酸酯配比,研究两者在煎炸大豆油体系中的抗氧化效果的量效关系,结果见图 1。由图 1 可知,阿魏酸酪酰胺与茶多酚棕榈酸酯配比为 5:5 时,对应的极性物质含量最低,说明该配比对延长煎炸大豆油的使用寿命最为有效。因此,阿魏酸酪酰胺与茶多酚棕榈酸酯配比为 5:5 的复配抗氧化剂具有最佳的抗氧化效果。

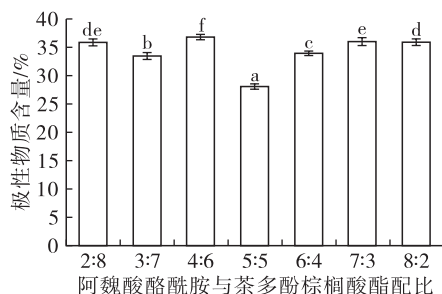


图 1 不同配比的复配抗氧化剂对煎炸大豆油极性物质含量的影响

2.3 不同添加量的复配阿魏酰基抗氧化剂的抗氧化活性

阿魏酸酪酰胺与茶多酚棕榈酸酯配比为 5:5,改变复配抗氧化剂的添加量,研究不同添加量的复配阿魏酰基抗氧化剂在煎炸大豆油中的抗氧化活性,结果见图 2。

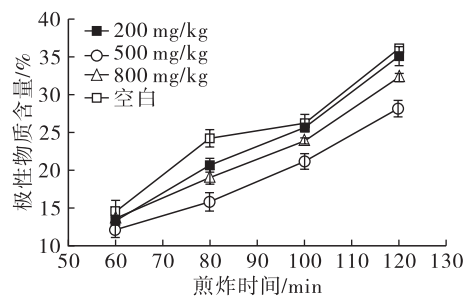


图 2 不同添加量的复配抗氧化剂对煎炸大豆油极性物质含量的影响

由图 2 可知,快速煎炸时间为 60 min 时,含不同添加量复配抗氧化剂的煎炸大豆油中极性物质含量分别为 13.3% (200 mg/kg)、12.0% (500 mg/kg)、

13.6% (800 mg/kg)。在煎炸初期,含有 500 mg/kg 复配抗氧化剂的煎炸大豆油就表现出良好的耐煎炸性能。煎炸 120 min 时含不同添加量复配抗氧化剂煎炸大豆油的极性物质含量分别为 35.0% (200 mg/kg)、28.1% (500 mg/kg)、32.3% (800 mg/kg)。煎炸 120 min 与煎炸 60 min 相比增长幅度分别为 21.7 个百分点 (200 mg/kg)、16.1 个百分点 (500 mg/kg)、18.7 个百分点 (800 mg/kg)。此结果说明,与其他添加量相比,复配抗氧化剂添加量为 500 mg/kg 时,可显著减缓煎炸过程中极性物质的增加 ($P < 0.05$)。随着煎炸时间的延长,添加量为 500 mg/kg 的复配抗氧化剂对煎炸大豆油中极性物质的抑制效果显著强于空白 (未加抗氧化剂的大豆油) ($P < 0.05$),以及添加量为 200 mg/kg 和 800 mg/kg 的复配抗氧化剂。

3 结论

本研究评估了阿魏酸苯乙酰胺和阿魏酸酪酰胺分别与常用抗氧化剂的二元复配体系在煎炸大豆油中的抗氧化效果。结果表明,复配抗氧化剂阿魏酸酪酰胺与茶多酚棕榈酸酯的添加量分别为 250 mg/kg 时,抗氧化性能最佳。

参考文献:

- [1] NAZ S, SHEIKH H, SIDDIQI R, et al. Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions[J]. Food Chem, 2005, 88(2): 253 - 259.
- [2] AUGUSTIN M A, BERRY S K. Efficacy of the antioxidants BHA and BHT in palm olein during heating and frying[J]. J Am Oil Chem Soc, 1983, 60(8): 1520 - 1523.
- [3] ASAP T, AUGUSTIN M A. Effect of frying oil quality and TBHQ on the shelf - life of potato crisps[J]. J Sci Food Agric, 1986, 37(10): 1045 - 1051.
- [4] HWANG H S, WINKLER - MOSER J K, VERMILLION K, et al. Enhancing antioxidant activity of sesamol at frying temperature by addition of additives through reducing volatility[J]. J Am Oil Chem Soc, 2014, 79(11): 2164 - 2173.
- [5] GERTZ C, KLOSTERMANN S, KOCHHAR S P. Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2000, 102(8/9): 543 - 551.
- [6] WINKLER - MOSER J K, RENNICK K A, PALMQUIST D A, et al. Comparison of the impact of γ - oryzanol and corn steryl ferulates on the polymerization of soybean oil during frying[J]. J Am Oil Chem Soc, 2012, 89(2): 243 - 252.
- [7] 罗嗣良, 陆仲华, 周宝兰. 谷维素对油脂的抗氧化性及其应用研究[J]. 中国油脂, 1987, 12(2): 13 - 26.
- [8] ALIZADEH L, NAYEBZADEH K, MOHAMMADI A. A comparative study on the in vitro antioxidant activity of tocopherol and extracts from rosemary and *Ferulago angulata* on oil oxidation during deep frying of potato slices[J]. J Food Sci, 2016, 53(1): 611 - 620.
- [9] ROSSELL J B. Frying: improving quality [M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001: 304 - 306.
- [10] EEKAN N, AYRANCI G, AYRANCI E. Antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.) extract, blackseed (*Nigella sativa* L.) essential oil, carnosic acid, rosmarinic acid and sesamol [J]. Food Chem, 2008, 110(1): 76 - 82.
- [11] 陈家玉. 迷迭香提取物抗鱼油氧化酸败及其抗自由基活性的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2015.
- [12] POKORNY J. Are natural antioxidants better - and safer - than synthetic antioxidants? [J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2010, 109(6): 629 - 642.
- [13] 张春桃, 宫晓艳, 卢茂芳. 乙酰阿魏酸苯丙醇酯的合成及药理作用研究[J]. 中国医药指南, 2011, 9(12): 212 - 213.
- [14] 高亮, 黄雅祺, 张晋芳, 等. 两种阿魏酸酰胺类物质的合成及其抗氧化性能研究[J]. 中国油脂, 2021, 46(3): 22 - 27.
- [15] 张晋芳. 两种阿魏酸酰胺化合物的制备及其在煎炸过程中抗氧化能力的评估[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2018.
- [16] ALADEDUNYEL F A, PRZYBYLSKI R. Rapid assessment of frying performance using small size samples of oils/fats [J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(12): 1867 - 1873.
- [17] 周旭. 脂溶性天然抗氧化剂在葡萄籽油和核桃油中的应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [18] 杨凯舟. 绿原酸抗氧化活性及其自协同抗氧化机理研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2016.
- [19] 金小玲, 杨汝婷, 尚亚靖, 等. 羟基肉桂酸衍生物的氧化偶联及其相关产物清除自由基的活性[J]. 科学通报, 2010(24): 2466.
- [20] 胡秀芳, 毛建妹, 蒋丽萍, 等. 茶多酚与其他抗氧化剂的协同作用[J]. 茶叶, 2000, 26(2): 66 - 69.