

3种抗氧化剂对菜籽油氧化稳定性的影响

张龙振^{1,2}, 臧鹏², 董海胜², 于燕波¹, 李红毅², 徐楠², 赵伟²

(1. 深圳市绿航星际太空科技研究院, 广东深圳 518117; 2. 中国航天员科研训练中心
航天营养与食品工程重点实验室, 北京 100094)

摘要:为探究抗坏血酸棕榈酸酯、迷迭香提取物和茶多酚棕榈酸酯及其复合物对菜籽油氧化稳定性的影响,采用Schaal烘箱加速氧化实验法对菜籽油进行氧化稳定性评价,并采用响应面实验优化复配抗氧化剂的配方。结果表明:3种抗氧化剂均能显著提高菜籽油的氧化稳定性($P < 0.05$),其中茶多酚棕榈酸酯抗氧化效果最为理想,添加量为0.01%和0.05%时,菜籽油过氧化值比空白对照分别降低了61.76%和68.79%;响应面实验得到最优复配抗氧化剂配方为0.02%抗坏血酸棕榈酸酯、0.03%迷迭香提取物、0.03%茶多酚棕榈酸酯,在此配方下加速氧化13d时菜籽油过氧化值为6.017 mmol/kg。该复配抗氧化剂能有效减缓菜籽油的氧化速度,且能够保护菜籽油不易受高浓度抗氧化剂的促氧化作用。

关键词:菜籽油;抗氧化剂;过氧化值;复配;氧化稳定性

中图分类号:TS225.1;TS205 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2021)12-0039-05

Effect of three antioxidants on oxidative stability of rapeseed oil

ZHANG Longzhen^{1,2}, ZANG Peng², DONG Haisheng², YU Yanbo¹,
LI Hongyi², XU Nan², ZHAO Wei²

(1. Space Science and Technology Institute (Shenzhen), Shenzhen 518117, Guangdong, China;
2. Key Laboratory of Space Nutrition and Food Engineering, China Astronaut Research and
Training Center, Beijing 100094, China)

Abstract: In order to explore the effects of ascorbyl palmitate, rosemary extract, tea polyphenol palmitate and their compounds on the oxidative stability of rapeseed oil, the Schaal accelerated oxidation test method was used to evaluate the oxidative stability of rapeseed oil, and the response surface methodology was used to optimize the formula of the compound antioxidant. The results showed that three antioxidants could significantly improve the stability of rapeseed oil ($P < 0.05$), and the antioxidant effect of tea polyphenol palmitate was the best. When 0.01% and 0.05% of tea polyphenol palmitate were added, the peroxide value of rapeseed oil was 61.76% and 68.79% lower than that of the control, respectively. The optimal formula of compound antioxidant was obtained as follows: ascorbyl palmitate 0.02%, rosemary extract 0.03%, tea polyphenol palmitate 0.03%. The peroxide value of rapeseed oil added by compound antioxidant with optimal formula was 6.017 mmol/kg after accelerated oxidation for 13 d. The compound antioxidant could effectively slow down the oxidation rate of rapeseed oil, and could protect rapeseed oil from the pro-oxidation effects of high concentrations antioxidants.

Key words: rapeseed oil; antioxidant; peroxide value; compound; oxidative stability

收稿日期:2021-01-06;修回日期:2021-08-27

基金项目:国家重点研发计划专项项目(2017YFD0400501);
航天营养与食品工程重点实验室研究基金(SYFDJY08)

作者简介:张龙振(1996),男,硕士研究生,研究方向为航天
食品工程(E-mail)lterruas@163.com。

通信作者:赵伟,研究员(E-mail)zw1217@sina.com。

预包装食用油的保质期通常需要达到1年以上,因此在货架常温储藏条件下,如何延缓食用油中不饱和脂肪酸氧化是食用油加工企业必须解决的难题之一^[1]。食用油氧化酸败后会产生小分子醛类、酮类等,食用后对人体健康产生危害^[2]。为保持食

用油货架期稳定,在工业生产中通常会向食用油中添加天然抗氧化剂维生素 C^[3]、迷迭香提取物^[4]、维生素 E^[5] 和茶多酚^[6] 等,以及合成抗氧化剂 BHA、BHT 及 TBHQ^[7] 等。天然抗氧化剂作为一种食物来源的抗氧化成分,因其绿色健康、安全性高而备受人们青睐^[8]。目前,抗坏血酸、迷迭香提取物以及茶多酚等天然抗氧化剂在人造肉^[9]、植物油^[10-11] 等抗氧化研究中都得到了有效验证。

抗坏血酸棕榈酸酯和茶多酚棕榈酸酯是抗坏血酸和茶多酚分别与棕榈酸酯化而成,其保留了抗坏血酸和茶多酚的全部生理活性^[12-13],且能够与油脂很好地相溶。迷迭香提取物本身具有一定的亲油性。本研究拟通过观察添加 3 种抗氧化剂(抗坏血酸棕榈酸酯、茶多酚棕榈酸酯和迷迭香提取物)的菜籽油储藏期间过氧化值的变化,探究 3 种抗氧化剂对菜籽油的抗氧化效果,旨在为预包装食用油的长期储藏提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

菜籽油(福临门)、椰子油(Kirkland),京东商城;抗坏血酸棕榈酸酯(纯度 $\geq 99\%$,食品级)、茶多酚棕榈酸酯(纯度 $\geq 98\%$,食品级),河南三肽生物科技有限公司;迷迭香提取物(纯度 $\geq 99\%$,食品级),安徽中南生物科技有限公司。

冰乙酸、异辛烷、碘化钾、硫代硫酸钠、碳酸氢钠、重铬酸钾,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;超纯水。

Sartorius 200 μL 移液枪;DHZ - C 恒温振荡培养箱;ZDJ - 4B 自动电位滴定仪;XHF - DY 高速剪切机;ATY124 分析天平,日本岛津;UPM - N15L 超纯水机。

1.2 实验方法

1.2.1 过氧化值的测定

参考 GB 5009. 227—2016 中第二法测定过氧化值。

1.2.2 单一抗氧化剂对菜籽油氧化稳定性的影响

以菜籽油质量为基准,分别按照 0.01%、0.02%、0.03%、0.04%、0.05% 的添加量准确称取抗坏血酸棕榈酸酯、迷迭香提取物和茶多酚棕榈酸酯,以 50 g 化学性能稳定的椰子油进行充分溶解,加入 150 g 菜籽油中,使用高速剪切机在 8 000 r/min 下均质处理 5 min,使抗氧化剂均匀分散于菜籽油中,以未添加抗氧化剂的菜籽油作为对照,置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡培养箱中进行加速氧化实验(Schaal 烘箱加速氧化实验法),每隔 24 h 通过一次性巴氏

滴管进行采样,测定其过氧化值。

1.2.3 复配抗氧化剂对菜籽油氧化稳定性的影响

分别配制 3 种抗氧化剂添加量为 0.5% 的菜籽油和不含抗氧化剂的空白菜籽油。复配抗氧化剂配方由空白菜籽油稀释相应的抗氧化剂添加量为 0.5% 的菜籽油配制。添加复配抗氧化剂的菜籽油样品在 8 000 r/min 下均质处理 5 min 后,置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡培养箱中进行加速氧化实验,取样测定过氧化值。

1.2.4 数据统计

采用 Excel 2019、SPSS 进行数据整理分析及显著性检验,确定均值之间的差异显著性($P < 0.05$),采用 Origin Pro 2020 软件绘图,采用 Design Expert 8.0.6 进行响应面实验数据统计。

2 结果与讨论

2.1 单一抗氧化剂对菜籽油氧化稳定性的影响

2.1.1 抗坏血酸棕榈酸酯的影响

菜籽油中添加抗坏血酸棕榈酸酯后其过氧化值变化如图 1 所示。

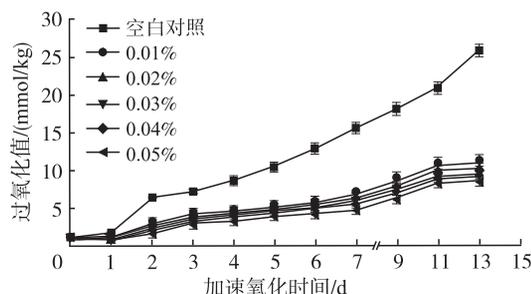


图 1 不同添加量的抗坏血酸棕榈酸酯对菜籽油过氧化值的影响

由图 1 可知,菜籽油过氧化值增加速率随抗坏血酸棕榈酸酯添加量增大而减小,加速氧化 13 d,抗坏血酸棕榈酸酯添加量为 0.01% 的菜籽油过氧化值比空白对照降低了 57.37%,抗坏血酸棕榈酸酯添加量为 0.05% 的菜籽油过氧化值比空白对照降低了 66.20%,不同添加量的抗坏血酸棕榈酸酯对菜籽油过氧化值的影响具有显著差异($P < 0.05$)。

2.1.2 迷迭香提取物的影响

迷迭香提取物中的主要成分鼠尾草酚、鼠尾草酸和迷迭香酚均为具有超强抗氧化活性的物质。鼠尾草酸和鼠尾草酚在 60 $^{\circ}\text{C}$ 和更高温度下发生氧化后,仍然具有抗氧化活性,可用于提高煎炸油和煎炸制品的氧化稳定性^[14]。菜籽油中添加迷迭香提取物后其过氧化值变化如图 2 所示。

由图 2 可知,菜籽油过氧化值增加速率随着迷迭香提取物添加量增大而减小,加速氧化 13 d,迷迭

香提取物添加量为0.01%的菜籽油过氧化值比空白对照(图1)降低了52.54%,迷迭香提取物添加量为0.05%的菜籽油过氧化值比空白对照(图1)降低了62.22%,不同添加量的迷迭香提取物对菜籽油过氧化值的影响具有显著差异($P < 0.05$)。

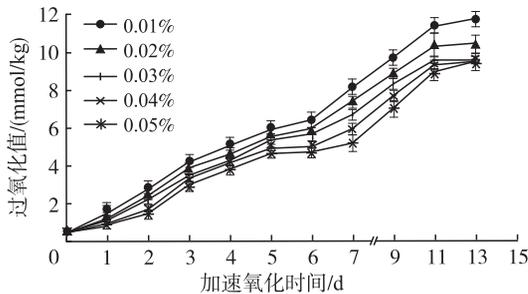
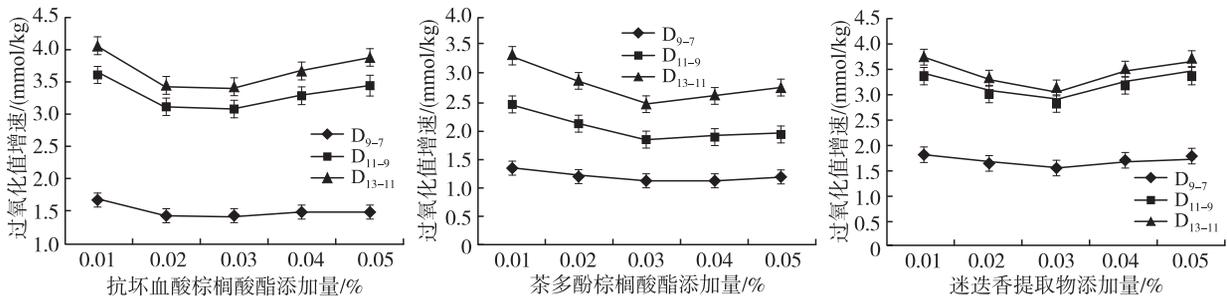


图2 不同添加量的迷迭香提取物对菜籽油过氧化值的影响

2.1.3 茶多酚棕榈酸酯的影响

茶多酚是茶叶中多羟基酚类化合物及其衍生物的总称^[15],被广泛应用于油脂以及含油食品中,其主要抗氧化成分为表儿茶素(EC)、表儿茶素没食子酸酯(ECG)和表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)等^[16],经棕榈酸酯化后生成茶多酚棕榈酸酯,茶多酚棕榈酸酯具有很好的脂溶性。茶多酚棕榈酸酯可以提高煎炸产品和煎炸油的氧化稳定性^[17]。菜籽油中添加茶多酚棕榈酸酯后其过氧化值变化如图3所示。

由图3可知,菜籽油过氧化值增加速率总体随



注: D_{9-7} 表示加速氧化9 d与加速氧化7 d的过氧化值差值,代表抗氧化速率; D_{11-9} 与 D_{13-11} 同理。下同

图4 加速氧化7~13 d添加不同抗氧化剂的菜籽油过氧化值增速情况

由图4可知,随着抗氧化剂添加量的增加,抗氧化率先增强后减弱,抗坏血酸棕榈酸酯在添加量为0.02%~0.03%时抗氧化效果最佳,迷迭香提取物和茶多酚棕榈酸酯在添加量为0.03%时抗氧化效果最佳。另外,抗氧化剂添加量相同时,对于3种抗氧化剂均为 $D_{13-11} > D_{11-9} > D_{9-7}$,这说明随着加速氧化的进行,菜籽油过氧化值增速逐渐升高,但各组样品间增速趋势大致相同。研究表明,不同种类抗氧化剂具有协同作用,复配抗氧化剂抗氧化效果优于单一抗氧化剂^[19]。根据过氧化值增速研究结果最终选择 D_{13-11} 作为复配抗氧化剂抗氧化性的考

察指标。茶多酚棕榈酸酯添加量增大而减小,加速氧化13 d,茶多酚棕榈酸酯添加量为0.01%的菜籽油过氧化值比空白对照(图1)降低了61.76%,茶多酚棕榈酸酯添加量为0.05%的菜籽油过氧化值比空白对照(图1)降低了68.79%。不同添加量的茶多酚棕榈酸酯对菜籽油过氧化值的影响具有显著差异($P < 0.05$)。

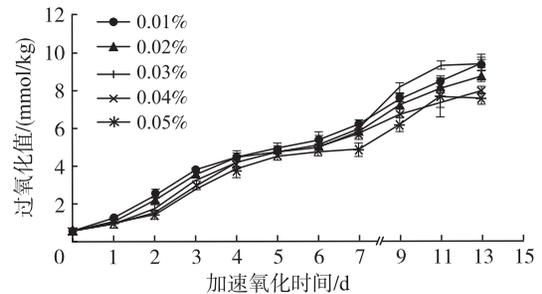


图3 不同添加量的茶多酚棕榈酸酯对菜籽油过氧化值的影响

2.2 复配抗氧化剂对菜籽油氧化稳定性的影响

2.2.1 响应面实验考察指标的确定

大部分抗氧化剂只在低添加量时表现为抗氧化作用,而提高添加量则会导致促氧化效应^[18]。为了预防过量的抗氧化剂在后期对菜籽油氧化稳定性造成负面影响,拟采用过氧化值增速作为考察指标进行进一步研究。加速氧化7~13 d时添加不同抗氧化剂的菜籽油过氧化值增速情况如图4所示。

察指标。

2.2.2 响应面实验优化复配抗氧化剂配方

根据单因素实验结果,设计Box-Behnken三因素三水平响应面实验,以3种抗氧化剂添加量(A 抗坏血酸棕榈酸酯添加量, B 迷迭香提取物添加量, C 茶多酚棕榈酸酯添加量)为因素, D_{13-11} (Y)为考察指标,确定最优复配比例。响应面实验设计与结果如表1所示。

对表1数据进行拟合,得到过氧化值增速二次回归模型: $1/Y = -0.39 + 5.76A + 9.61B + 26.18C - 0.64AB + 58.17AC - 22.08BC - 146.01A^2$

-149.94B² - 464.44C²。利用 Design Expert 8.0.6 对表 1 中数据进行方差分析,结果如表 2 所示。

表 1 响应面实验设计与结果

实验号	A/%	B/%	C/%	Y/(mmol/kg)
1	0.01	0.01	0.03	0.95
2	0.05	0.01	0.03	1.76
3	0.01	0.05	0.03	0.89
4	0.05	0.05	0.03	1.59
5	0.01	0.03	0.02	0.68
6	0.05	0.03	0.02	1.42
7	0.01	0.03	0.04	0.98
8	0.05	0.03	0.04	1.39
9	0.03	0.01	0.02	1.01
10	0.03	0.05	0.02	1.04
11	0.03	0.01	0.04	0.95
12	0.03	0.05	0.04	1.18
13	0.03	0.03	0.03	0.51
14	0.03	0.03	0.03	0.52
15	0.03	0.03	0.03	0.49
16	0.03	0.03	0.03	0.47
17	0.03	0.03	0.03	0.48

表 2 方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	4.921 6	9	0.546 8	59.141 0	<0.000 1
A	0.523 5	1	0.523 5	56.615 8	0.000 1
B	0.001 3	1	0.001 3	0.140 7	0.718 7
C	0.029 6	1	0.029 6	3.200 0	0.116 8
AB	2.61E-05	1	2.61E-05	0.002 8	0.959 1
AC	0.054 1	1	0.054 1	5.855 6	0.046 1
BC	0.007 8	1	0.007 8	0.843 4	0.389 0
A ²	1.436 2	1	1.436 2	155.322 5	<0.000 1
B ²	1.514 6	1	1.514 6	163.801 8	<0.000 1
C ²	0.908 2	1	0.908 2	98.222 8	<0.000 1
残差	0.064 7	7	0.009 2		
失拟项	0.036 0	3	0.012 0	1.675 7	0.308 2
误差	0.028 7	4	0.007 2		
总计	4.986 4	16			

由表 2 可知:二次回归模型 P 小于 0.01,模型极显著,失拟项 P 为 0.308 2,不显著,说明模型能够较好地反映实际情况;模型相关系数(R^2)为 0.987 0,校正系数(R^2_{Adj})为 0.970 3,说明该模型与实验数据拟合程度较好。 A 、 A^2 、 B^2 、 C^2 对过氧化值增速影响极显著, AC 对过氧化值增速影响显著。3个因素对过氧化值增速影响主次顺序为 $A > C > B$ 。 AC 存在交互影响,可能的原因是抗坏血酸棕榈酸酯的添加增强了茶多酚棕榈酸酯的抗氧化效果。这可能与抗坏血酸棕榈酸酯本身的性质有关,抗坏血酸棕榈酸

酯能够猝灭不同形式的氧(单线态氧、羟自由基和过氧化物),当抗坏血酸棕榈酸酯作为供氢体,产生的抗坏血酸自由基可以终止自由基反应,在这个过程中,抗坏血酸棕榈酸酯可以提供 1 个氢原子,从而使茶多酚棕榈酸酯还原为未氧化的状态,达到更理想的抗氧化效果^[20],但是过高浓度的抗坏血酸棕榈酸酯意味着菜籽油整个体系会产生更多的自由基,反而会增高体系的过氧化值。

2.2.3 验证实验

对响应面实验得到的过氧化值增速模型求极大值,得到 A 为 0.02%、 B 为 0.03%、 C 为 0.03%,此时过氧化值增速(Y)达最小值,为 0.493 3。在复配抗氧化剂抗坏血酸棕榈酸酯、迷迭香提取物、茶多酚棕榈酸酯添加量分别为 0.02%、0.03%、0.03%条件下,进行 3 组平行验证实验, D_{13-11} 分别为 0.476 2、0.510 3、0.507 6 mmol/kg,均值为 0.498 0 mmol/kg,与理论值相差 0.95%,说明验证实验结果与数学模型所得最优值无明显差异,证明回归模型的可信度较高。在最优配方条件下加速氧化 13 d,菜籽油的过氧化值为 6.017 mmol/kg。

3 结论

抗坏血酸棕榈酸酯、迷迭香提取物、茶多酚棕榈酸酯均能显著提高菜籽油的氧化稳定性($P < 0.05$),且随着抗氧化剂添加量的提高,抗氧化效果逐渐增强。其中茶多酚棕榈酸酯抗氧化效果最为理想。根据 Box - Behnken 实验设计原理进行响应面实验,得到复配抗氧化剂最优配方为抗坏血酸棕榈酸酯 0.02%、迷迭香提取物 0.03%、茶多酚棕榈酸酯 0.03%,在该条件下加速氧化 13 d 时菜籽油过氧化值为 6.017 mmol/kg,既保证了菜籽油具有相对较好的稳定性,又避免了添加过量的抗氧化剂导致菜籽油在长时间储藏过程中被促氧化。

参考文献:

- [1] 高秀兰. 食品营养与卫生[M]. 重庆:重庆大学出版社, 2015.
- [2] GROOTVELD M, PERCIVAL B C, LEENDERS J, et al. Potential adverse public health effects afforded by the ingestion of dietary lipid oxidation product toxins: significance of fried food sources[J]. Nutrients, 2020, 12(4):974-1024.
- [3] 丁俭, 齐宝坤, 毛惠婷, 等. 抗坏血酸对大豆蛋白乳液抗氧化稳定性的研究[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(7):67-73.
- [4] XIE J, VANALSTYNE P, UHLIR A, et al. A review on rosemary as a natural antioxidation solution[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2017, 119(6): 1-18.

