

高温加热下芝麻素酚对花生油的抗氧化作用

高锦鸿^{1,2}, 卢奎^{1,3}, 孙强², 芦鑫², 马宇翔¹, 杜衡¹, 杨红艳¹

(1. 河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 河南省农业科学院农副产品加工研究中心, 郑州 450002;
3. 郑州工程技术学院化工食品学院, 郑州 450044)

摘要:旨在为芝麻素酚在食品加工中的应用提供参考,以过氧化值和茴香胺值为指标,通过正交实验研究了不同高温加热条件下芝麻素酚对花生油的抗氧化作用,并对比了芝麻素酚与 α -生育酚、二丁基羟基甲苯(BHT)、抗坏血酸棕榈酸酯的抗氧化效果及协同增效作用。结果表明:高温加热下花生油会发生显著氧化;在芝麻素酚添加量0.06%、加热温度150℃、加热时间15 h条件下,芝麻素酚对花生油过氧化值和茴香胺值的抑制率最高,且优于抗坏血酸棕榈酸酯、 α -生育酚及BHT的抗氧化能力;芝麻素酚与 α -生育酚及BHT均具有一定的协同增效作用。综上,芝麻素酚可以作为天然抗氧化剂应用于延缓高温加热油脂的氧化。

关键词:芝麻素酚;高温加热;油脂氧化;天然抗氧化剂

中图分类号:TS225.1;TS221 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)08-0019-04

Antioxidant activity of sesaminol on peanut oil at high temperature

GAO Jinhong^{1,2}, LU Kui^{1,3}, SUN Qiang², LU Xin², MA Yuxiang¹,
DU Heng¹, YANG Hongyan¹

(1. College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;
2. Research Center of Agricultural and Sideline Products Processing of Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China; 3. School of Chemical Engineering and Food Science, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: To provide reference for the application of sesaminol on food processing, the antioxidation effect of sesaminol on peanut oil at heating temperature was investigated by orthogonal test using peroxide value and anisidine value as indexes. The antioxidant effects of α -tocopherol, dibutylhydroxytoluene (BHT) and ascorbyl palmitate were compared with that of sesaminol, and their synergistic effects were also investigated. The results showed that peanut oil underwent significant oxidation at high temperature. Under the conditions of heating temperature 150℃, heating time 15 h, and sesaminol addition 0.06%, sesaminol showed the highest inhibition rates of peroxide value and anisidine value, and had stronger antioxidant activity than ascorbyl palmitate, α -tocopherol and BHT, meanwhile, the sesaminol had synergistic effects with α -tocopherol and BHT. In conclusion, sesaminol can be used as a natural antioxidant for retarding the oxidation of edible oil at high temperature.

Key words: sesaminol; high temperature heating; oil oxidation; natural antioxidant

收稿日期:2022-05-06;修回日期:2023-03-31

基金项目:河南省科技攻关项目(212102110075)

作者简介:高锦鸿(1988),女,博士研究生,研究方向为油料加工及副产物综合利用(E-mail)401335452@qq.com。

通信作者:卢奎,教授,博士生导师(E-mail)lucky Luke@haut.edu.cn。

油脂是人体必需脂肪酸的重要来源^[1]。油脂加工(油炸、焙烤等)过程中常需要高温处理,而富含不饱和脂肪酸的油脂在高温下极易氧化。研究发现,氧化酸败的油脂其脂肪酸和活性物质等营养成分会在一定程度上被破坏,且摄入酸败后的油脂对人体有害,甚至有可能诱发某些疾病^[2]。

油脂工业常采用抗氧化剂来延缓油脂的氧化酸败^[3-4],其中天然抗氧化剂近年来受到了人们的广泛关注。

芝麻是我国主要油料之一,含有丰富的营养物质,具有较高的食用价值。此外,芝麻油具有极高的氧化稳定性,研究表明芝麻油的氧化稳定性与其含有的营养成分——芝麻木脂素密切相关,而芝麻素酚是芝麻木脂素的一种,芝麻素酚具有优异的抗氧化活性和热稳定性^[5-6]。Kang等^[7]研究发现,芝麻素酚在体外和体内均有较强的抗氧化能力,能抑制肝脏微粒体的过氧化反应,对于烷基过氧化自由基具有优越的清除能力;李晓栋等^[8]研究发现,随着低温压榨芝麻油中芝麻素酚含量逐渐升高,低温压榨芝麻油的自由基清除能力逐渐增强;本实验室前期研究发现^[9],在体外抗氧化实验中芝麻素酚具有较强的 DPPH 自由基清除能力和 ABTS 自由基清除能力。以往关于芝麻素酚的抗氧化研究,多以体外自由基清除实验与动物实验为主来验证芝麻素酚的生理活性^[10-11],而关于芝麻素酚在油脂工业的应用研究较少。

本文选取食用广泛且饱和脂肪酸含量较高的花生油为研究对象,以过氧化值和茴香胺值为评价指标,通过正交实验研究芝麻素酚对高温加热下花生油的抗氧化作用,确定芝麻素酚对花生油过氧化值和茴香胺值抑制率最高的条件,并在此条件下对比芝麻素酚与其他抗氧化剂,即二丁基羟基甲苯(BHT)、 α -生育酚及抗坏血酸棕榈酸酯抑制花生油氧化能力的差异,为芝麻素酚在食品加工中的实际应用提供理论基础及数据支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

花生油(不含抗氧化剂),市售;芝麻素酚(99.35%),实验室自制(制备方法参照文献^[9]);BHT、 α -生育酚、抗坏血酸棕榈酸酯(PSA),北京世纪奥科生物技术有限公司;除甲醇为色谱纯外,其余试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

Lyovzc Gt1 冷冻干燥机,德国 SRK 系统技术有限公司;DL-5-B 离心机,上海安亭科学仪器厂;XS205 电子天平,上海梅特勒-托利多仪器有限公司;Ultimate 3000 高效液相色谱仪,美国赛默飞公司;UV-6300 双束紫外可见分光光度计,上海美谱达仪器有限公司;JDY-6 油浴锅、DNM-9606 酶标

分析仪,奥地利 Tecan 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 高温加热处理花生油

精确称取 10.00 g 花生油于 50 mL 烧杯中,加入一定量的芝麻素酚,超声溶解后在 100、150、200 °C 下分别油浴加热 5、10、15 h,于 -35 °C 保存,测定其过氧化值和茴香胺值。

根据预实验结果,以过氧化值抑制率和茴香胺值抑制率为指标,采用正交实验研究芝麻素酚对高温加热下花生油氧化指标的影响。按照公式(1)计算抑制率。

$$Y = (X_1 - X_2) / X_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中:Y 为抑制率; X_1 为未添加芝麻素酚样品的各氧化指标值; X_2 为与 X_1 在同等条件下加热且添加芝麻素酚样品的各氧化指标值。

1.2.2 芝麻素酚与其他抗氧化剂高温加热下抗氧化活性的比较

以 1.2.1 中选择的芝麻素酚添加量为对照,将相同质量分数的 BHT、 α -生育酚及抗坏血酸棕榈酸酯(其中抗坏血酸棕榈酸酯先溶于少量无水乙醇中)分别加入等量花生油中,超声溶解后,在 150 °C 下油浴加热 15 h,测定过氧化值和茴香胺值,计算过氧化值和茴香胺值抑制率,比较不同抗氧化剂抗氧化作用的差异。

1.2.3 芝麻素酚与其他抗氧化剂高温加热下协同抗氧化作用的研究

在 1.2.2 的同等条件下,以 2 倍芝麻素酚含量的花生油为对照,将相同质量分数的 BHT、 α -生育酚及抗坏血酸棕榈酸酯加到含有等量芝麻素酚的花生油中,超声溶解后,在 150 °C 下油浴加热 15 h,测定过氧化值和茴香胺值,计算过氧化值和茴香胺值抑制率,考察芝麻素酚与其他抗氧化剂在高温加热下的协同增效作用。

1.2.4 氧化指标的测定

过氧化值参照 GB 5009.227—2016 测定;茴香胺值参照 GB/T 24304—2009/ISO 6885:2006 测定。

1.2.5 数据处理

实验数据采用 Origin Pro 2018 制图、SPSS16.0 软件计算方差以及 SAS 9.2 软件进行 TOPSIS 分析,所有实验均平行测定 3 次。

2 结果与分析

2.1 高温加热下花生油氧化指标的变化

未添加芝麻素酚的花生油在不同加热条件下的氧化指标见表 1。

表1 花生油在不同加热条件下的氧化指标

温度/℃	时间/h	过氧化值/ (mmol/kg)	茴香胺值
-	-	4.42 ± 0.52	5.86 ± 0.47
100	5	7.06 ± 0.63 ^b	16.00 ± 0.24 ^b
100	10	8.50 ± 0.11 ^a	16.76 ± 0.85 ^b
100	15	9.03 ± 0.74 ^a	19.13 ± 0.61 ^a
150	5	9.65 ± 0.85 ^c	23.02 ± 0.35 ^b
150	10	25.88 ± 0.82 ^b	33.56 ± 0.63 ^a
150	15	28.42 ± 1.02 ^a	33.60 ± 0.22 ^a
200	5	8.05 ± 0.32 ^c	40.47 ± 0.81 ^c
200	10	24.77 ± 1.34 ^b	43.46 ± 0.92 ^b
200	15	29.71 ± 0.66 ^a	46.80 ± 0.96 ^a

注: - 表示未加热处理;同一列不同小写字母表示同温度下处理间的差异达到显著性水平($p < 0.05$)

由表1可见,与未加热花生油相比,不同加热条件下花生油的过氧化值和茴香胺值均有所升高,且随着加热时间的延长及加热温度的升高,二者均呈上升趋势。与未加热花生油相比,100℃下加热5h的花生油茴香胺值升高了173.04%,过氧化值升高了59.73%,根据GB/T 1534—2017《花生油》100℃下加热5h的花生油已不符合一级压榨花生油的标准(过氧化值 ≤ 6.0 mmol/kg);随着加热时间延长至15h时,过氧化值及茴香胺值继续升高,与未加热花生油相比,分别增高了104.30%和226.45%,可见花生油持续发生氧化,初级氧化产物及次级氧化产物持续增高。与100℃相比,150℃和200℃下持续加热花生油,过氧化值和茴香胺值大幅度升高,花生油发生了更加剧烈的氧化反应。可见,花生油在持续加热条件下会发生严重的氧化反应,需要热稳定性好、能够有效抑制氧化反应的抗氧化剂来延缓高温下花生油的氧化。

2.2 芝麻素酚对高温加热下花生油氧化的抑制作用

以芝麻素酚添加量(以预实验结果为参照确定)、加热温度、加热时间为因素,以过氧化值抑制率和茴香胺值抑制率为考察指标,进行三因素三水平正交实验以研究芝麻素酚对高温加热下花生油氧化指标的影响,正交实验因素及水平见表2,正交实验设计及结果见表3。

表2 正交实验因素水平

水平	A 加热温度/℃	B 加热时间/h	C 芝麻素酚添加量/%
1	100	5	0.03
2	150	10	0.06
3	200	15	0.09

表3 正交实验设计及结果

实验号	A	B	C	过氧化值抑制率/%	茴香胺值抑制率/%
1	1	1	1	16.57	7.13
2	1	2	2	7.06	19.45
3	1	3	3	6.76	24.41
4	2	1	3	18.55	15.03
5	2	2	1	3.94	16.69
6	2	3	2	69.60	44.35
7	3	1	2	35.28	9.91
8	3	2	3	4.36	1.15
9	3	3	1	0.74	1.92

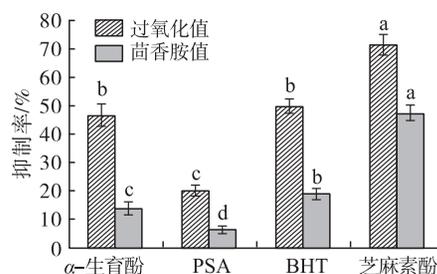
过氧化值抑制率			
k_1	10.13	23.47	7.08
k_2	30.70	5.12	37.31
k_3	13.46	25.70	9.89
R	20.57	20.58	30.23

茴香胺值抑制率			
k_1	17.00	10.69	8.58
k_2	25.36	12.43	24.57
k_3	4.33	23.56	13.53
R	21.03	12.87	15.99

由表3可知,芝麻素酚对花生油过氧化值抑制率和茴香胺值抑制率最佳的条件均为 $A_2B_3C_2$,即芝麻素酚添加量0.06%、加热温度150℃、加热时间15h,在此条件下(实验6),芝麻素酚对花生油过氧化值和茴香胺值抑制率分别为69.60%和44.35%。

2.3 芝麻素酚与其他抗氧化剂高温加热下抗氧化活性的比较

按1.2.2方法,比较芝麻素酚与其他抗氧化剂对高温加热下花生油氧化指标的影响,结果见图1。



注:不同字母表示不同抗氧化剂对某一氧化指标抑制率差异显著($p < 0.05$)。下同

图1 芝麻素酚与其他抗氧化剂抗氧化活性的比较

由图1可知,在150℃加热15h条件下, α -生育酚、抗坏血酸棕榈酸酯、BHT及芝麻素酚对花生油氧化有显著抑制作用,其中芝麻素酚的抑制效果最好,显著优于其他3种抗氧化剂,这可能是因为抗坏血酸棕榈酸酯在高温加热且未避光条件下不稳定,易降解^[12], α -生育酚和BHT在高温下不稳定

也易发生分解^[13-14]。

2.4 芝麻素酚与其他抗氧化剂高温加热下的协同抗氧化作用

芝麻素酚与 BHT、 α -生育酚、PSA 协同抑制过氧化值、茴香胺值的情况如图 2 所示。

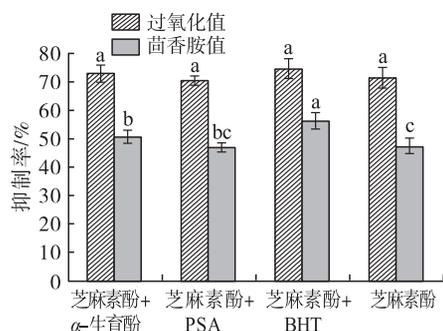


图 2 芝麻素酚与其他抗氧化剂的协同增效作用

由图 2 可知,在 150℃加热 15 h 条件下,芝麻素酚与其他 3 种抗氧化剂复配后对花生油均具有显著的抗氧化作用。在花生油过氧化值方面的抑制效果由强到弱依次为芝麻素酚 + BHT、芝麻素酚 + α -生育酚、芝麻素酚、芝麻素酚 + 抗坏血酸棕榈酸酯,在花生油茴香胺值方面的抑制效果由强到弱顺序为芝麻素酚 + BHT、芝麻素酚 + α -生育酚、芝麻素酚 + 抗坏血酸棕榈酸酯、芝麻素酚,且芝麻素酚 + α -生育酚和芝麻素酚 + BHT 的抑制效果总体高于单一抗氧化剂芝麻素酚。该研究结果表明,在高温加热条件下,芝麻素酚与 α -生育酚及 BHT 均存在一定的协同增效作用,与何福林等^[15]关于蓬蒿籽多酚与不同抗氧化剂间的协同增效作用结果相一致。

3 结论

本文研究了花生油在不同高温加热下过氧化值和茴香胺值的变化,并通过三因素三水平的正交实验,分析芝麻素酚对不同高温加热条件下花生油氧化指标的影响,研究结果表明,在芝麻素酚添加量 0.06%、加热温度 150℃、加热时间 15 h 条件下,芝麻素酚对花生油过氧化值和茴香胺值的抑制率最高。进一步的研究表明,芝麻素酚对花生油过氧化值和茴香胺值的抑制表现出了优于抗坏血酸棕榈酸酯、 α -生育酚及 BHT 的能力,且芝麻素酚与 α -生育酚和 BHT 之间均具有一定的协同增效作用。

参考文献:

[1] 陈静茹,赵瑾凯,王晨,等. 食用油营养研究进展与健康声称管理现状[J]. 食品工业科技,2022(12): 10-18.

[2] BLASI F, COSSIGNANI L. An overview of natural extracts with antioxidant activity for the improvement of the oxidative stability and shelf life of edible oils [J/OL]. Processes, 2020, 8(8): 956 [2022-05-06]. <https://doi.org/10.3390/pr8080956>.

[3] 励建荣,王忠强,仪淑敏,等. 天然抗氧化剂对鱼糜及鱼糜制品抗氧化能力及品质影响的研究进展[J]. 食品科学,2021,42(21):1-7.

[4] DAWIDOWICZ A L, OLSZOWY M, JÓZWIK - DOŁĘBA M. Antagonistic antioxidant effect in butylated hydroxytoluene/butylated hydroxyanisole mixture[J]. J Food Process Pres, 2015, 39(6): 2240-2248.

[5] 彭金砖,汪学德,黄维,等. 芝麻油及芝麻木酚素对食用油氧化稳定性的影响研究[J]. 中国油脂,2014,39(6): 57-59.

[6] 李嘉辉. 芝麻木酚素对植物油模拟脱臭及煎炸过程中缩水甘油酯的抑制研究[D]. 广州:华南理工大学,2019.

[7] KANG M H, KATSUZAKI H, OSAWA T. Inhibition of 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile)-induced lipid peroxidation by sesaminols[J]. Lipids, 1998, 33(10): 1031-1036.

[8] 李晓栋,汪学德,王楠楠,等. 芝麻林素的酸催化反应与抗氧化性分析[J]. 食品科学,2018,39(10): 59-64.

[9] GAO J H, WANG R D, LU X, et al. Enzymatic preparation and structure-activity relationship of sesaminol[J]. J Oleo Sci, 2021, 70(9): 1261-1274.

[10] DONG P, FU X, WANG X, et al. Protective effects of sesaminol on Beas-2b cells impaired by cigarette smoke extract[J]. Cell Biochem Biophys, 2015, 71: 1207-1213.

[11] CHAO W M, DAI M G, WANG X, et al. Protective effect of sesaminol from *Sesamum indicum* Linn. against oxidative damage in PC12 cells[J]. Cell Biochem Funct, 2013, 31(7): 560-565.

[12] 刘奕博,任国谱. 抗坏血酸及抗坏血酸棕榈酸酯的稳定性研究[J]. 食品工业科技,2012,33(23): 303-305, 329.

[13] 陈华凤. 油脂中抗氧化剂 BHT、TBHQ 及其转化产物的研究[J]. 质量技术监督研究,2018(4): 16-19.

[14] 周洋,杨文婧,操丽丽,等. 生育酚抑制油脂氧化机制研究进展[J]. 中国油脂,2018,43(8): 32-38.

[15] 何福林,黄丽佳,游周敏,等. 蓬蒿籽多酚提取工艺的影响面优化及其对食用油脂抗氧化活性研究[J]. 中国油脂,2020,45(9): 67-71, 76.