

油脂储藏

几种抗氧化剂对山茶油的氧化抑制作用研究

王亚萍,方学智,聂明,王开良,姚小华

(中国林业科学研究院亚热带林业研究所,浙江富阳311400)

摘要:采用 Schaal 烘箱实验法,以过氧化值为考察指标,研究不同抗氧化剂对山茶油抗氧化性能的影响。结果表明:5种抗氧化剂对山茶油均有不同程度的抗氧化作用,其中TBHQ、PA、PG、TP最佳添加量为0.020%, V_E 的最佳添加量为0.005%。相同添加量下,5种抗氧化剂中PG对山茶油的抗氧化效果最好,能明显抑制山茶油的氧化。复配抗氧化剂有明显的协同作用和增效作用,其中0.010% V_E + 0.010% TBHQ + 0.010% PA + 0.010% TP和0.010% V_E + 0.010% TBHQ + 0.010% PA是最好的复配组合。

关键词:山茶油;抗氧化剂;氧化抑制作用;增效作用

中图分类号:TS225;TS205

文献标志码:A

文章编号:1003-7969(2010)01-0047-05

Antioxidation of several antioxidants on camellia seed oil

WANG Yaping, FANG Xuezhi, NIE Ming, WANG Kailiang, YAO Xiaohua

(Research Institute of Subtropical Forestry, CAF, Fuyang 311400, Zhejiang, China)

Abstract: The effects on camellia seed oil of several antioxidants were studied by Schaal experiment according to the POV (peroxide value) of camellia seed oil. The result showed that five antioxidants had protection to camellia seed oil, and the optimal dosages of TBHQ, PA, PG and TP were 0.020%, while V_E was 0.005%. PG was the best to inhibit camellia seed oil's oxidation in the condition of the same dosage. The complex antioxidant had obvious synergistic effect, and the antioxidant combined with 0.010% V_E , 0.010% TBHQ, 0.010% PA and 0.010% TP, and the complex antioxidant of 0.010% V_E , 0.010% TBHQ and 0.010% PA had the best effect.

Key words: camellia seed oil; antioxidant; antioxidation; synergistic effect

山茶油是我国唯一一种能与西方橄榄油相媲美的高含油酸的特种油脂,被誉为“东方的橄榄油”^[1]。与其他植物油相比,山茶油具有较高的不饱和度,在加工和贮藏过程中极易被空气中的氧气自动氧化,生成低分子脂肪酸^[2],并产生特殊的刺激性气味,严重影响山茶油的风味、色泽和营养价值,从而丧失其原有的生理功能,还容易导致多种病

症。同时,在精炼加工过程中会使山茶油中原有的天然抗氧化剂遭到破坏,使油品容易氧化,保存期缩短。因此,开展山茶油的抗氧化剂研究和应用,旨在为提高山茶油的贮存品质,延长其保存期提供实验基础和参考依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

精制山茶油,由建德霞雾农业开发中心提供;TBHQ(特丁基对苯二酚)、PA(植酸)、PG(没食子酸丙酯)、 V_E 等抗氧化剂均为市售食品级,TP(茶多酚)由浙江大学茶学系生产;三氯甲烷、冰乙酸、硫代硫酸钠、碘化钾、可溶性淀粉等试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1%的母液配制:取99g油样加入抗氧化剂1g,先强力搅拌10min,然后缓慢搅拌20min。

采用 Schaal 烘箱加速氧化法^[3]。称取100g的

收稿日期:2009-05-11;修回日期:2009-07-16

基金项目:浙江省科技计划项目(2007C21164);国家公益性行业专项(200704036);浙江省重大科技攻关项目(2007C12067)

作者简介:王亚萍(1978),女,助理研究员,主要从事经济林产品精深加工及利用方面的研究工作(E-mail) wpeasy@163.com。

通讯作者:姚小华,研究员,博士生导师(E-mail) yaoxh168@163.com。

山茶油样于 250 mL 烧杯中,加热至 50℃,分别加入一定量的母液,配成设定的添加量要求,搅拌均匀(约 20 min)。敞口放入 62℃ 恒温箱,每隔 24 h 振荡 1 次,约 10 s,并交换油样在恒温箱中的位置。以不加抗氧化剂的山茶油作为对照(CK)。每隔 2 d 定时取样,测定其过氧化值。

1.3 过氧化值测定方法

按 GB/T 5538—2005^[4] 进行。

1.4 山茶货架寿命的预测

由 Schaal 耐热实验得出山茶油在 62℃ 条件下的贮藏时间,并根据温度与油脂货架寿命系数的关系,外推得出 15℃ 条件下山茶油的预期贮藏时间,即为其预期货架寿命^[5-7]。

2 结果与分析

2.1 不同种类抗氧化剂的适宜添加量

在相同条件下,考察了 5 种抗氧化剂的适宜添加量。5 种抗氧化剂对山茶油有不同程度的抗氧化作用,实验结果如图 1 所示。

由图 1 可知,在添加 TBHQ 的油样中,0.010% 添加量的过氧化值变化趋势与 CK 相似,稍低于 CK,其抗氧化效果不明显。0.015%、0.020% 和 0.025% 添加量油样的抗氧化作用很明显,较好地抑制了山茶油的氧化,0.020% 添加量的过氧化值最低,可见 0.020% 是 TBHQ 的最佳添加量。

添加 PA 的山茶油在贮藏前 2 d 过氧化值上升速度相当,此后,PA 添加量越大,其对山茶油的抗氧化作用越明显,0.025% PA 添加量对山茶油的抗氧化作用最明显,其次是 0.020% 添加量,且二者之间无明显差异($P > 0.05$)。国标规定 PA 在油脂中的最大使用量为 0.020%,结合本实验结果,得出 0.020% 是 PA 的最佳添加量。

与其他抗氧化剂相比,PG 对山茶油有更为明显的抗氧化作用,添加 PG 的山茶油在整个贮藏期过氧化值的上升趋势较为平缓。除 0.005% PG 添加量外,其他添加量从第 6 天开始,过氧化值开始明显变化,到第 8 天,0.020% 添加量的过氧化值最低,其次是 0.015%、0.010%、0.025%,可见,0.020% 是较适宜的 PG 添加量。

V_E 各个添加量的变化趋势基本一致,在贮藏前 6 d,呈直线上升趋势,6 d 以后,上升速度加快,且 0.005% V_E 添加量山茶油过氧化值上升速度明显低于其他添加量,可见,0.005% V_E 添加量对山茶油抗氧化作用最好。

不同的 TP 添加量中,0.020% 添加量的过氧化值变化最慢,在整个贮藏期基本呈水平直线,显著低

于其他添加量及 CK 的过氧化值;0.01% 添加量的过氧化值上升最快,与 CK 接近,其次是 0.030% 添加量,0.040% 和 0.050% 添加量的过氧化值变化趋势一致,稍低于 0.030% 添加量。因此,0.020% TP 添加量对山茶油的抗氧化效果最好。

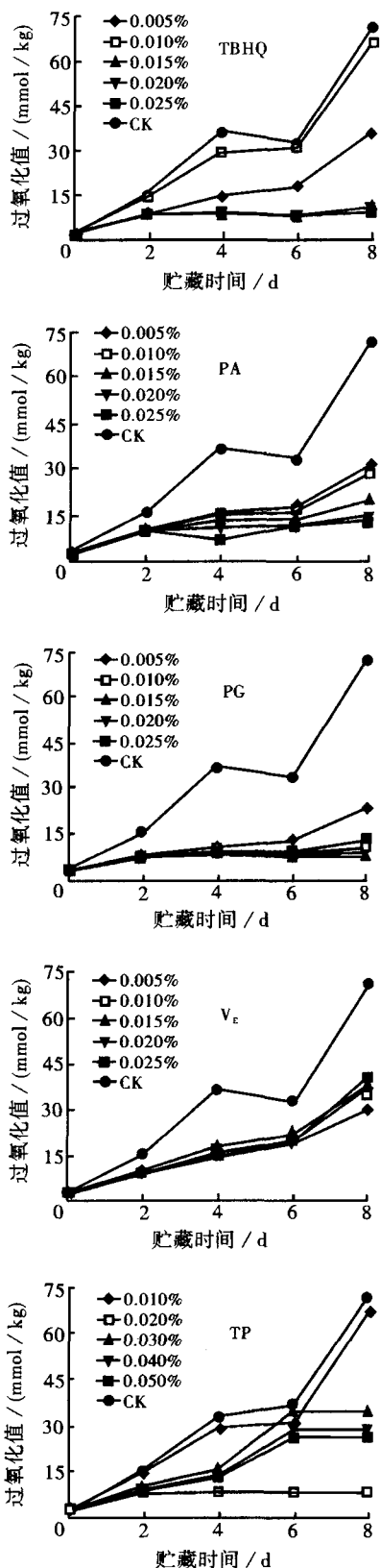


图 1 不同抗氧化剂对山茶油的氧化抑制作用

2.2 相同添加量时不同抗氧化剂对山茶油的氧化抑制作用(见图2)

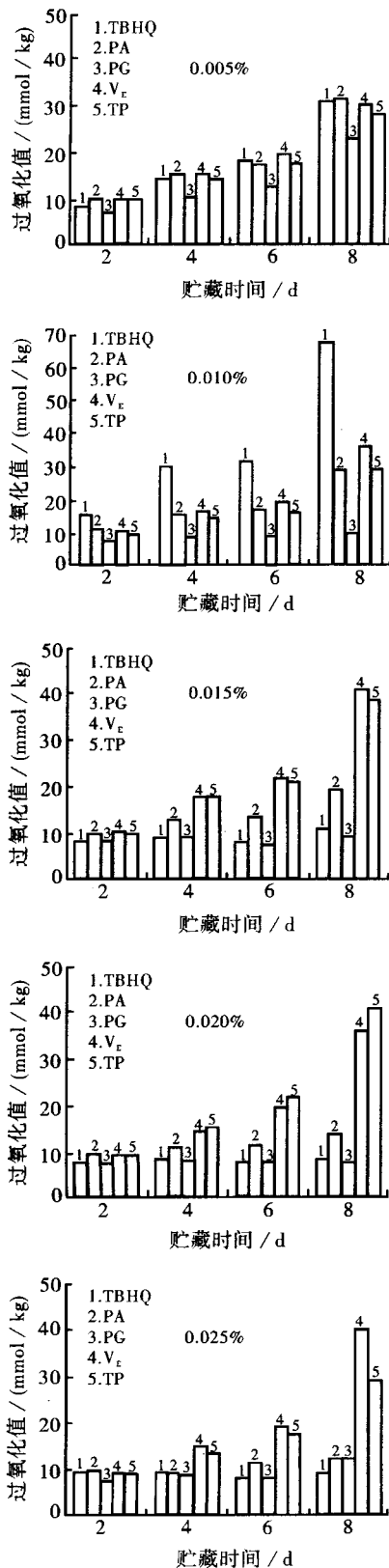


图2 相同添加量的不同抗氧化剂对山茶油的氧化抑制作用

由图2可以看出,5个不同添加量实验中,相同添加量条件下,5种抗氧化剂中PG对山茶油的氧化抑制效果均为最好。5种抗氧化剂抗氧化效果依次

为:添加量为0.005%时,PG > TP > VE > TBHQ > PA;添加量为0.010%时,PG > TP > PA > VE > TBHQ;添加量为0.015%时,PG > TBHQ > PA > TP > VE;添加量为0.020%时,PG > TBHQ > PA > VE > TP;添加量为0.025%时,贮藏前4 d抗氧化效果为:PG > TBHQ > PA > VE > TP,从第6天开始为:TBHQ > PG > PA > TP > VE;可见,添加量相同时,不同的抗氧化剂对山茶油有不同的抗氧化效果,但是PG的抗氧化效果最为显著。

2.3 复配抗氧化剂的协同增效作用

不同抗氧化剂复配使用时,其抗氧化效果优于单独使用一种抗氧化剂的抗氧化效果(见表1),过氧化值明显低于单独使用一种抗氧化剂时的过氧化值,这是因为两种或两种以上的抗氧化剂复配使用时,各种抗氧化剂在抗氧化之后,产生的游离基会相互作用生成新的酚类化合物,继续发挥抗氧化作用,使其抗氧化性能得以增强^[8]。表1显示到第8天实验结束时,VE + TBHQ + PA + TP组合的过氧化值最小,说明其抗氧化效果最好,亦即这4种抗氧化剂的组合有较好的协同和增效作用,其次是VE + TBHQ + PA组合,其过氧化值稍高于VE + TBHQ + PA + TP组合,但二者之间无明显差异,而VE + TBHQ + PA组合的过氧化值又明显低于TBHQ + PA + TP和TBHQ + PA的过氧化值。因此,VE + TBHQ + PA + TP组合和VE + TBHQ + PA组合是较为理想的复配组合,能明显抑制山茶油因过氧化而产生的哈变,其次是TBHQ + PA + TP组合和TBHQ + PA组合。

2.4 Schaal烘箱法抗氧化性能实验

根据Arrhenius经验公式,对于正常化学反应,反应温度每升高10℃,反应速度升高1倍,即 $K(T+10^\circ\text{C})/K(T) = 2$ (式中的K为反应速度常数),而反应速度常数与食品货架寿命成反比,即反应速度常数越大,货架寿命越小,因此有 $Q(T)/Q(T+10^\circ\text{C}) = 2$ (式中Q为食品货架寿命)^[6,7],据此则有表2数据。

由表2可知,Schaal烘箱实验的1 d相当于15℃条件下贮藏1个月。按国标规定,油脂的过氧化值上限为6 mmol/kg。由表1数据可得出,Schaal烘箱实验的贮藏时间及外推到15℃的预期贮藏时间(见表3)。

由表3的结果可知,在62℃下,0.010% VE + 0.010% TBHQ + 0.010% PA组合或0.010% VE + 0.010% TBHQ + 0.010% PA + 0.010% TP组合,可使山茶油的贮藏时间由1 d延长到10 d,在15℃条件

下,可使山茶油的预期贮藏时间由1个月延长至10个月。其次是0.010% TBHQ + 0.010% PA + 0.010% TP组合,15℃下预期贮藏时间可达9.5个月;0.010% PG + 0.010% PA、0.010% V_E + 0.010% PG + 0.010% PA + 0.010% TP、0.010% PG +

0.010% PA + 0.010% TP、0.010% TBHQ + 0.010% PA 4个抗氧化剂组合可使山茶油的预期贮藏期为9个月,单独添加0.020% TBHQ和0.020% PG的贮藏时间相对较短,分别为5个月和6.5个月,但仍显著高于CK。

表1 山茶油在62℃时的贮藏实验结果

抗氧化剂	过氧化值/(mmol/kg)								
	0 d	1 d	2 d	4 d	6 d	8 d	9 d	10 d	
CK	1.90	5.75	7.64	8.46	8.20	8.14			
V _E + TBHQ + PA + TP	1.90	2.25	3.40	3.46	3.98	4.10	5.80	7.90	
V _E + TBHQ + PA	1.90	2.60	3.33	3.15	3.43	4.15	5.17	5.96	
0.020% TBHQ	1.90	3.05	3.91	3.96	7.83				
0.020% PG	1.90	3.40	4.02	4.02	5.27	7.79			
V _E + TBHQ + TP	1.90	3.20	3.60	3.46	4.64	5.41	6.91		
V _E + PG + PA	1.90	2.80	3.80	3.69	4.66	5.70	7.17		
V _E + PG + TP	1.90	3.05	3.68	3.79	4.45	5.01	6.99		
V _E + PG + PA + TP	1.90	3.01	3.64	4.38	4.49	4.77	5.42	6.02	
PG + PA	1.90	2.67	3.85	4.20	4.74	4.72	5.64	7.31	
PG + TP	1.90	3.10	4.05	4.25	4.93	5.89	7.88		
PG + PA + TP	1.90	2.88	3.78	4.87	4.86	5.06	5.87	6.99	
TBHQ + PA + TP	1.90	3.32	3.66	4.05	4.30	4.65	5.45	7.39	
TBHQ + PA	1.90	2.99	3.63	4.20	4.33	4.73	5.74	8.28	

注:各组合中的每种抗氧化剂的添加量均为0.010%。

表2 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

表3 添加不同抗氧化剂的山茶油预期货架寿命

抗氧化剂	62℃贮藏时间/d	15℃预期货架寿命/月
CK	1	1
V _E + TBHQ + PA + TP	10	10
V _E + TBHQ + PA	10	10
0.020% TBHQ	5	5
0.020% PG	6.5	6.5
V _E + TBHQ + TP	8.5	8.5
V _E + PG + PA	8	8
V _E + PG + TP	8.5	8.5
V _E + PG + PA + TP	9	9
PG + PA	9	9
PG + TP	8	8
PG + PA + TP	9	9
TBHQ + PA + TP	9.5	9.5
TBHQ + PA	9	9

3 结论

本研究所采用的TBHQ、PA、PG、V_E、TP 5种抗氧化剂对山茶油有不同程度的抗氧化作用。对于抗氧化剂的添加,并不是添加量越高效果越好。不同添加量实验中,TBHQ、PA、PG添加量为0.020%,V_E、TP添加量为0.005%,对山茶油有较好的抗氧化作用。从5种抗氧化剂的比较结果来看,PG对山

茶油的抗氧化作用最好,能明显抑制山茶油的氧化。

复配抗氧化剂有明显的协同作用和增效作用。其中0.010% V_E + 0.010% TBHQ + 0.010% PA + 0.010% TP和0.010% V_E + 0.010% TBHQ + 0.010% PA两种抗氧化剂组合,能有效抑制山茶油在贮藏和销售过程中因氧化而产生的酸败,在15℃条件下,可使山茶油的预期贮藏时间从1个月延长至10个月,抗氧化效果非常显著。

参考文献:

- [1] 庄瑞林. 中国油茶[M]. 2版. 北京:中国林业出版社, 2008.
- [2] 段迎春,赖建辉. 茶籽油的抗氧化贮藏试验[J]. 安徽农业科学,1999,27(6):625-626.
- [3] 韩军岐,张有林,陈雷. 葵花籽油的超声波提取及抗氧化研究[J]. 食品工业科技,2005,26(1):52-54.
- [4] GB/T 5538-2005,油脂过氧化值测定[S].
- [5] 魏香,陈朝银,蔡嵩,等. 三种食品抗氧化剂对核桃油抗氧化作用的影响[J]. 中国油脂,2000,25(6):134-136.
- [6] 王兴国,裘爱泳,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.
- [7] 支红波,韩永生. 含油脂食品货架寿命研究方法[J]. 中国包装工业,2005,(11):72-73.
- [8] 李书国,李雪梅,陈辉,等. 油脂复合抗氧化剂抗氧化协同增效作用的研究[J]. 粮油加工与食品机械,2004(4):42-44.