

抗坏血酸棕榈酸酯对玉米油储藏稳定性的影响

武 州¹, 赵慧敏¹, 惠 菊¹, 王翔宇¹, 王满意^{1,2}, 曹斌辉³,
刘瑞利⁴, 沈益烈⁴, 李晓龙¹

(1. 中粮营养健康研究院有限公司 营养健康与食品安全北京市重点实验室, 老年营养食品研究北京市工程实验室, 北京 102209; 2. 江苏省现代粮食流通与安全协同创新中心, 南京 210023; 3. 中粮油脂研发中心, 天津 300452; 4. 中粮粮油工业(黄冈)有限公司, 湖北 黄冈 438000)

摘要:采用 Rancimat 法测定不同抗坏血酸棕榈酸酯(AP)添加量下玉米油的氧化诱导时间, 筛选出与添加 50 mg/kg 特丁基对苯二酚(TBHQ)玉米油氧化诱导时间相近的 150 mg/kg AP 添加量作为玉米油中 AP 目标添加量, 开展 6 周玉米油储藏加速试验, 每 7 d 取样检测酸值、过氧化值、回色(红值)、植物甾醇含量和维生素 E 含量, 同时与 TBHQ 组(添加量 50 mg/kg)、充氮组及空白组样品进行比较, 分析 AP 对玉米油储藏稳定性的影响。结果表明:在玉米油储藏过程中, AP 组样品与 TBHQ 组、充氮组样品在酸值、过氧化值、回色(红值)及植物甾醇含量方面无明显差别;但添加 AP 对玉米油中维生素 E 的保留作用明显优于添加 TBHQ 及充氮。

关键词:抗坏血酸棕榈酸酯; 玉米油; 抗氧化; 稳定性

中图分类号: TS205; TS202.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)09-0108-04

Effect of ascorbyl palmitate on the storage stability of maize oil

WU Zhou¹, ZHAO Huimin¹, HUI Ju¹, WANG Xiangyu¹, WANG Manyi^{1,2},
CAO Binhui³, LIU Ruili⁴, SHEN Yilie⁴, LI Xiaolong¹

(1. Beijing Engineering Laboratory of Geriatric Nutrition Food Research, Beijing Key Laboratory of Nutrition & Health and Food Safety, COFCO Nutrition & Health Research Institute, Beijing 102209, China; 2. Jiangsu Province Center of Cooperative Innovation for Modern Grain Circulation and Security, Nanjing 210023, China; 3. COFCO - Oils R & D Center, Tianjin 300452, China; 4. COFCO Huanggang Co., Ltd., Huanggang 438000, Hubei, China)

Abstract: The Rancimat method was used to determine the oxidation induction time (OSI) of maize oil with different dosage of ascorbyl palmitate (AP) to screen out the AP dosage 150 mg/kg as the target dosage to maize oil with a similar OSI to that of 50 mg/kg *tert*-butyl hydroquinone (TBHQ), then the accelerated storage test of maize oil was carried out for six weeks. In order to evaluate the effect of AP on the stability of maize oil during storage, samples were taken out every 7 d from AP groups (150 mg/kg), TBHQ group (dosage 50 mg/kg), nitrogen filling group and blank group to analyse acid value, peroxide value, color reversion (red value), phytosterol content and vitamin E content. The results showed that during storage, AP group did not have any significant difference in acid value, peroxide value, color reversion (red value) and phytosterol content compared with TBHQ group and nitrogen filling group. However, the addition of AP significantly increased the retention of vitamin E in maize oil compared with adding TBHQ and nitrogen filling.

Key words: ascorbyl palmitate; maize oil; antioxidation; stability

收稿日期: 2020-11-17; 修回日期: 2021-12-14

作者简介: 武 州 (1992), 男, 助理工程师, 硕士, 主要从事油脂产品研发工作 (E-mail) 1107839662@qq.com。

通信作者: 李晓龙, 工程师, 硕士 (E-mail) li-xiaolong@cofco.com。

玉米油也称玉米胚芽油, 含有丰富的不饱和脂肪酸, 其中油酸含量为 29.67%, 亚油酸含量为

51.07%, 亚麻酸含量为 1.02%^[1]。同时, 玉米油中还含有植物甾醇、维生素 E 等微量营养伴随物。不饱和脂肪酸容易氧化, 生成不稳定的氢过氧化物, 进一步氧化断裂形成短链醛、酮、酸等, 这些产物与油脂风味劣变和营养损失有密切关系^[2-4]。

抗氧化剂能够有效降低油脂氧化速率, 食用油中常用的抗氧化剂有特丁基对苯二酚(TBHQ)、二丁基羟基甲苯(BHT)等^[5], 目前虽没有发现这些抗氧化剂有基因毒性和致癌性, 但它们是潜在的肿瘤促进剂^[6]。抗坏血酸棕榈酸酯(AP)是一种抗坏血酸衍生物, 不仅有抗坏血酸的抗氧化及营养功能, 且疏水性的脂肪酸链使其具有良好的脂溶性。同时, AP由抗坏血酸和棕榈酸经酯化合成, 其原料均为天然成分, 因此对人体基本无毒副作用^[7], 是唯一可同时用于油脂和婴幼儿食品中的抗氧化剂, 被世界卫生组织(WHO)食品添加剂委员会(FIO)定为具有营养性、无毒、高效、使用安全的抗氧化剂, 同时被美国药典收载^[8]。因此, 推广 AP 作为抗氧化剂在食用油中的应用有一定积极作用。

本研究对添加 AP 的玉米油开展储藏加速试验, 同时与添加 TBHQ 及充氮处理的样品比较, 综合评价 AP 在玉米油储藏过程中的抗氧化效果, 以期 AP 在食用油抗氧化方面的生产实践提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

一级玉米油, 安徽中粮油脂有限公司; 特丁基对苯二酚(TBHQ), 安徽仟顺生物科技有限公司; 抗坏血酸棕榈酸酯(AP), 河北兴润生物科技股份有限公司。

碘化钾、硫代硫酸钠、冰乙酸、三氯甲烷、可溶性淀粉、乙醚、异丙醇、百里酚酞、氢氧化钾等均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

电热鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; 892 Professional Rancimat 油脂氧化稳定性分析仪, 瑞士万通公司; 罗维朋比色计, 英国罗维朋公司; 电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; 7890/5975 型气相色谱-质谱联用仪, 美国安捷伦公司。

1.2 试验方法

1.2.1 Rancimat 法确定 AP 添加量

采用 Rancimat 法分别测定添加 50 mg/kg TBHQ 以及添加 50、100、150 mg/kg 和 200 mg/kg

AP 的玉米油的氧化诱导时间, 筛选与添加 50 mg/kg TBHQ 氧化诱导时间相近的 AP 添加量。

参考 GB/T 21121—2007《动植物油脂 氧化稳定性的测定》测定玉米油的氧化诱导时间。取 3 g 玉米油样品于通气管中, 空气流速 20 L/h, 测量池中注入 60 mL 超纯水来吸收氧化反应过程中产生的挥发性物质, 分别在 100、110℃ 和 120℃ 条件下进行加速氧化试验, 测定氧化诱导时间^[9]。

1.2.2 样品预处理

分别设置空白组、充氮组、特丁基对苯二酚(TBHQ)组和抗坏血酸棕榈酸酯(AP)组, 每组样品分装 7 瓶。各组样品分别按以下方法配制。

空白组: 将 270 mL 玉米油装入 300 mL PET 瓶中, 旋盖待用。

充氮组: 将 270 mL 玉米油装入 300 mL PET 瓶中, 使用高纯氮气(99.99%)吹扫顶部空气 15 s, 旋盖待用。

TBHQ 组: 将 TBHQ 添加到玉米油中, 添加量为 50 mg/kg, 取 270 mL 油样分装到 300 mL PET 瓶中, 旋盖待用。

AP 组: 将 AP 添加到玉米油中, 取 270 mL 油样分装到 300 mL PET 瓶中, 旋盖待用, AP 添加量根据 1.2.1 的结果确定。

1.2.3 储藏加速试验

采用 Schaal 烘箱氧化试验方法^[10], 将 1.2.2 制备的玉米油样品放入 60℃ 电热鼓风干燥箱中连续加热氧化 6 周。每 7 d 取各试验组样品各 1 瓶, 检测其酸值、过氧化值、回色(红值)、植物甾醇含量和维生素 E 含量。

1.2.4 理化指标及营养成分含量检测

酸值测定参考 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》; 过氧化值测定参考 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》; 植物甾醇含量测定参考 GB/T 25223—2010《动植物油脂 甾醇组成和甾醇总量的测定 气相色谱法》; 维生素 E 含量测定参考 GB 1886.233—2016《食品安全国家标准 食品添加剂维生素 E》。回色(红值)测定采用行业通用检测方法^[11]: 在 250 mL 烧杯中加入 200 g 试样, 把试样放入(103±2)℃ 的烘箱中加热 6 h, 取出烧杯, 立即放入干燥器中, 充分冷却至室温, 用罗维朋比色计(133.4 mm 槽)对比加热前后红值的变化情况。

1.2.5 数据处理

所有试验数据均为 3 次测定后计算所得的平均值, 同时计算标准偏差; 使用 Excel 作图。

2 结果与讨论

2.1 AP添加量的确定

植物油中添加 40 ~ 50 mg/kg TBHQ 就有明显的抗氧化效果^[12-13],且 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中规定 AP 在油中的最大添加量为 0.2 g/kg。因此,通过 Rancimat 法在不同诱导温度下测定添加 50 mg/kg TBHQ 以及添加 50、100、150 mg/kg 和 200 mg/kg AP 玉米油的氧化诱导时间,结果如图 1 所示。

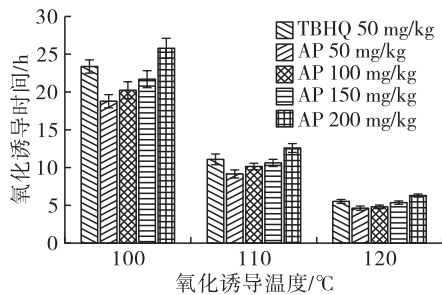


图 1 不同 AP 添加量玉米油的氧化诱导时间

由图 1 可以看出,氧化诱导温度每提高 10℃,氧化诱导时间约缩短一半,符合 Van't Hoff 提出的温度与反应速率的关系^[14]。同时,在相同氧化诱导温度下,添加 150 mg/kg AP 玉米油的氧化诱导时间与添加 50 mg/kg TBHQ 的玉米油基本一致。因此,在储藏加速试验中 AP 添加量确定为 150 mg/kg。

2.2 储藏加速试验结果

在 60℃ 条件下持续开展 6 周储藏加速试验,每 7 d 取各组样品各 1 瓶分析其理化指标及营养成分的变化情况。由 2.1 的试验结果可推算出,试验样品在 60℃ 存放 6 周大致相当于在 20℃ 存放 22 个月^[14]。目前,市面上小包装植物油产品的保质期基本为 18 个月,因此本试验中样品的储藏时间已完全覆盖样品整个货架期。

2.2.1 不同预处理样品储藏期间酸值的变化

不同预处理样品储藏期间酸值的变化如图 2 所示。

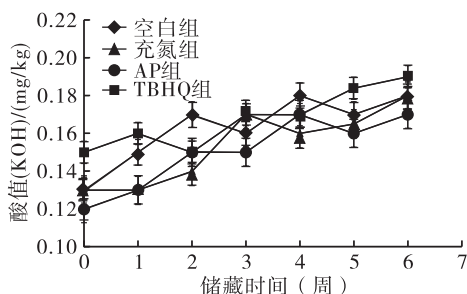


图 2 不同预处理样品储藏期间酸值的变化

由图 2 可知,储藏到第 6 周时,各组样品的酸值水平排序为 TBHQ 组 > 空白组 > 充氮组 > AP 组,添

加 AP 样品的酸值低于添加 TBHQ 的样品。而在整个储藏期间,各组玉米油的酸值(KOH)由初始的 0.12 ~ 0.15 mg/g 上升至储藏结束时的 0.17 ~ 0.19 mg/g,且总体变化趋势基本一致,变化幅度相当。相比于 GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》中对食用植物油酸值(KOH)的要求(≤ 3 mg/g),储藏 6 周时所有样品的酸值仍处于较低水平。

2.2.2 不同预处理样品储藏期间过氧化值的变化

不同预处理样品储藏期间过氧化值的变化如图 3 所示。

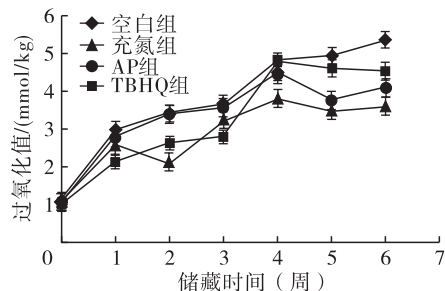


图 3 不同预处理样品储藏期间过氧化值的变化

由图 3 可知,储藏到第 6 周时,各组样品的过氧化值水平排序为空白组 > TBHQ 组 > AP 组 > 充氮组,添加 TBHQ 样品的过氧化值略高于添加 AP 的样品。而在储藏过程中各组玉米油的过氧化值由初始的 0.99 ~ 1.17 mmol/kg 上升至储藏结束时的 3.59 ~ 5.54 mmol/kg,各组样品过氧化值总体均呈现上升趋势,且变化幅度相当。根据 GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》中对食用植物油过氧化值的要求(≤ 9.85 mmol/kg),储藏 6 周时所有样品的过氧化值都未超标。

2.2.3 不同预处理样品储藏期间回色(红值)的变化

不同预处理样品储藏期间回色(红值)的变化如图 4 所示。

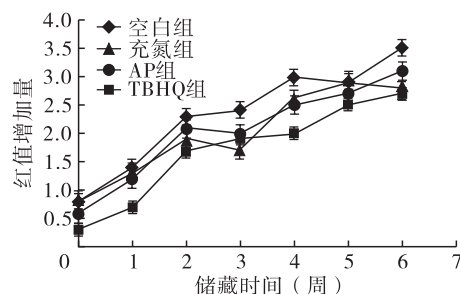


图 4 不同预处理样品储藏期间回色(红值)的变化

由图 4 可知,储藏到第 6 周,各组样品的回色(红值)水平排序为空白组 > AP 组 > 充氮组 > TBHQ 组,添加 AP 样品的回色(红值)水平略高于添加 TBHQ 的样品。而在整个储藏过程中,随着储

藏时间的延长各组玉米油回色试验测得的红值增加量由初始的0.3~0.8增加至2.7~3.5,均呈逐渐上升趋势,且变化幅度相当。

2.2.4 不同预处理样品储藏期间植物甾醇含量的变化

不同预处理样品储藏期间植物甾醇含量的变化如图5所示。

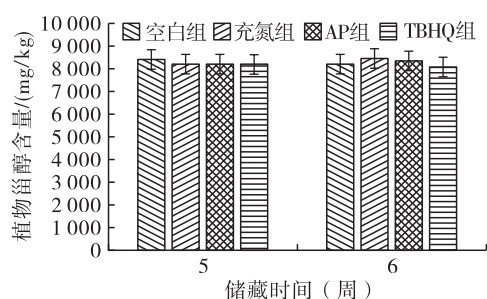


图5 不同预处理样品储藏期间植物甾醇含量的变化

由图5可以看出:各组样品在储藏5周和6周后,其植物甾醇含量基本相当,都在8 000 mg/kg以上;同时,相较样品初始植物甾醇含量(8 283.94 mg/kg)可见,植物甾醇含量在玉米油储藏过程中相对稳定,添加抗氧化剂对其影响不大。

2.2.5 不同预处理样品储藏期间维生素E含量的变化

不同预处理样品储藏期间维生素E含量的变化如图6所示。

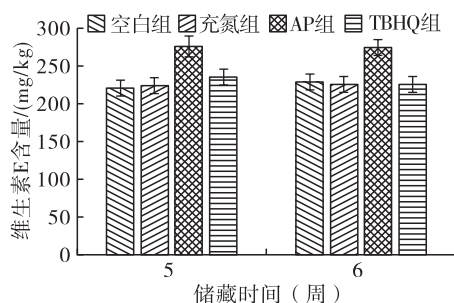


图6 不同预处理样品储藏期间维生素E含量的变化

由图6可知:AP组样品的维生素E含量在第5周和第6周分别为275.59、271.36 mg/kg,高于其他3组样品的维生素E含量(220.39~234.51 mg/kg);且充氮组、TBHQ组样品的维生素E含量与空白组样品的基本一致。许友卿等^[15]研究表明,维生素C和维生素E之间有协同效应,可能是维生素C将生育酚氧自由基再生转化为维生素E,或者维生素C通过清除氧自由基来减少维生素E的消耗。而AP作为维生素C和棕榈酸的合成产物,保留了维生素C的抗氧化功能。由此可以推断,AP对玉米油中维生素E含量的维持具有一定的积极作用。

3 结论

在一级玉米油中分别进行添加AP、TBHQ及充氮预处理,通过对不同预处理的玉米油样品开展储藏加速试验,并检测储藏过程中样品的理化指标及营养成分含量,发现在玉米油储藏过程中,添加AP、TBHQ及充氮对样品酸值、过氧化值、回色(红值)及植物甾醇含量的影响基本一致;但添加AP对玉米油中维生素E含量的维持作用优于添加TBHQ及充氮。因此,AP对玉米油储藏过程中的品质保障有积极作用。

参考文献:

- [1] 刘颖,刘晓谦,梁曜华,等. 11种植物油的脂肪酸组成与抗氧化活性比较[J]. 中国油脂,2020,45(10):52-61.
- [2] 曹文明,薛斌,袁超,等. 油脂氧化酸败研究进展[J]. 粮食与油脂,2013,26(3):1-5.
- [3] FRANKEL E N. Chemistry of free radical and singlet oxidation of lipids[J]. Lipids, 1995, 23(4): 197-221.
- [4] BENZIE I F. Lipid peroxidation: a review of causes, consequences, measurement and dietary influences[J]. Int J Food Sci Nutr, 1996, 47(3): 233-261.
- [5] 曹健,秦朗,张国立,等. 2种酚类抗氧化剂对牡丹籽油氧化稳定性影响研究[J]. 粮食与油脂,2019,32(12):25-29.
- [6] 张润润,石玉刚,黄欣莹,等. 化学与生物法制备抗坏血酸棕榈酸酯及其食品应用研究进展[J]. 中国粮油学报,2018,33(7):130-137.
- [7] 高荫榆,雷占兰,谢何融,等. L-抗坏血酸棕榈酸酯的抗氧化效果研究[J]. 食品科学,2007,28(11):60-62.
- [8] 曹栋,章立群. 新型营养性抗氧化剂L-抗坏血酸棕榈酸酯[J]. 粮食与油脂,2000(2):9-11.
- [9] 于立芹,张华南,徐如冰,等. 特丁基对苯二酚与迷迭香提取物对亚麻籽油贮藏稳定性的影响[J]. 食品工业科技,2020,41(5):257-261.
- [10] 王旭,赵月,李婷婷,等. 天然抗氧化剂对玉米油稳定性的影响[J]. 食品科学,2018,39(16):7-12.
- [11] 尚刚,董济莹,于洪起,等. 精炼加工对玉米油营养指标和风险指标的影响[J]. 中国油脂,2020,45(2):15-20.
- [12] 刘翠芳,毕艳兰,刘太宇,等. TBHQ对不同饱和程度油脂的抗氧化性能比较研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2013,34(2):23-28.
- [13] 徐健飞,何龙达. TBHQ对散装一级大豆油的热稳定性作用评价[J]. 轻工科技,2017,33(1):23-24,49.
- [14] 吴雪辉,周薇,李昌宝,等. 茶油的氧化稳定性研究[J]. 中国粮油学报,2008,23(3):96-99.
- [15] 许友卿,易波,丁兆坤. 维生素E和维生素C的协同抗氧化作用及对水产动物的影响[J]. 饲料工业,2011,32(14):59-62.