

高油酸葵花籽油与油茶籽油脂肪酸组成、营养成分及氧化稳定性比较

程恒光, 郭春景, 董全喜

(杭州千岛湖天鑫有限公司, 杭州 311700)

摘要:对冷榨高油酸葵花籽油和油茶籽油的脂肪酸组成、营养成分及氧化稳定性进行了比较研究。测定了两种油脂的主要脂肪酸组成及含量,特征指标,角鲨烯、生育酚、植物甾醇含量,氧化诱导时间,并对货架期进行了预测。结果表明:高油酸葵花籽油和油茶籽油的脂肪酸组成及含量、特征指标接近;高油酸葵花籽油的营养成分含量明显偏高;高油酸葵花籽油(过氧化值0.399 mmol/kg)的氧化诱导时间约为油茶籽油(过氧化值2.992 mmol/kg)的2倍,25.15℃下货架期分别是油茶籽油的1.7、4.9倍。

关键词:高油酸葵花籽油;油茶籽油;脂肪酸组成;特征指标;营养成分;氧化诱导时间;货架期

中图分类号:TS225.1;TS201.2 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)12-0123-04

Comparison of fatty acid composition, nutrients and oxidative stability between high oleic acid sunflower seed oil and oil – tea camellia seed oil

CHENG Hengguang, GUO Chunjing, DONG Quanxi

(Hangzhou Qiandaohu Tianxin Co., Ltd., Hangzhou 311700, China)

Abstract: The fatty acid composition, nutrients and oxidative stability of cold pressed high oleic acid sunflower seed oil and oil – tea camellia seed oil were compared. The fatty acid composition and content, characteristic indexes, contents of squalene, tocopherol and phytosterols, and oxidative induction time of the two oils were determined and the shelf lives were predicted. The results showed that the fatty acid composition and content, characteristic indexes of the two oils were close. The nutrients content in high oleic acid sunflower seed oil was higher than that in oil – tea camellia seed oil. The oxidative induction time of high oleic acid sunflower seed oil (peroxide value 0.399 mmol/kg) was nearly twice that of oil – tea camellia seed oil (peroxide value 2.992 mmol/kg), and the shelf lives at 25℃ and 15℃ were 1.7, 4.9 times as long as those of oil – tea camellia seed oil.

Key words: high oleic acid sunflower seed oil; oil – tea camellia seed oil; fatty acid composition; characteristic index; nutrient; oxidative induction time; shelf life

油茶籽油是从山茶科山茶属油茶种子提取的食用植物油,富含油酸及生育酚、角鲨烯等脂质伴随物。油酸为单不饱和脂肪酸,在氧化稳定性上比亚油酸、亚麻酸高^[1-2],且生育酚、角鲨烯等为天然抗氧化剂^[3-5],因此油茶籽油稳定性较好。油茶籽油富含多种活性成分,易被人体吸收,长期食用可降低胆

固醇、预防心脑血管疾病,同时具有抗炎等功效^[6-8]。

高油酸葵花籽油与油茶籽油一样富含油酸。目前,国内对于高油酸葵花籽油的普及率不高,研究报道相对较少^[9-12],相关的国家标准也未确立。

本研究以冷榨高油酸葵花籽油与油茶籽油为研究对象,对比二者的脂肪酸组成、特征指标、营养成分含量、氧化诱导时间以及货架期,以期高油酸葵花籽油的标准确立以及推广应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

冷榨高油酸葵花籽油、冷榨油茶籽油,市售。硫

收稿日期:2021-01-27;修回日期:2021-08-26

作者简介:程恒光(1990),男,工程师,硕士,研究方向为化妆品原料(E-mail)hengguangcheng@163.com。

通信作者:董全喜,工程师,硕士(E-mail)dongqx@tianxin1997.com。

代硫酸钠、碘化钾、三氯甲烷、冰乙酸、可溶性淀粉,分析纯。

7890B 气相色谱仪、1260Infinity II 高效液相色谱仪,安捷伦公司;892 型 Rancimat 氧化稳定性测试仪,瑞士万通公司;Abemat 3200 自动折光仪,Anton Paar 公司;万分位天平、十万分位天平,梅特勒-托利多公司;电热恒温鼓风干燥箱;电热恒温培养箱。

1.2 试验方法

1.2.1 脂肪酸组成及含量的测定

参考 GB 5009.168—2016 测定脂肪酸组成及含量。

1.2.2 特征指标的测定

碘值按照 GB/T 5532—2008 测定,皂化值按照 GB/T 5534—2008 测定,相对密度按照 GB/T 5526—1985 测定,折光指数使用自动折光仪测定。

1.2.3 营养成分含量的测定

生育酚含量参考 GB 5009.82—2016 测定,角鲨烯含量参考 LS/T 6120—2017 测定,植物甾醇含量参考 GB/T 25223—2010 测定。

1.2.4 氧化诱导时间的测定

使用 Rancimat 氧化稳定性测试仪,参照张若梅^[13]的方法测定氧化诱导时间。测试条件为油样质量 3.000 0 g,加热温度 120 °C,空气流速 20 L/h。

1.2.5 货架期的预测

取油脂分别装满于 50 mL 铝罐瓶中,加盖密封,并分别放置于 65、55、45、35 °C 条件下贮藏,定期取样测定油脂的过氧化值,每个条件做 2 个平行样,结果取平均值。

根据化学反应动力学原理,将不同温度下密封避光贮藏的油脂的过氧化值随时间变化分别用零级和一级反应动力学方程进行拟合,以决定系数(R^2)为标准,确定过氧化值随时间变化的反应动力学模型,并得到各贮藏温度的反应速率常数(k),根据阿伦尼乌斯(Arrhenius)公式建立油脂过氧化值的氧化动力学表达式^[14-16]。以 GB 2716—2018 中油脂的过氧化值的最高允许限量 0.25 g/100 g(9.85 mmol/kg)为终点值,通过建立的氧化动力学模型预测 25、15 °C 条件下密封避光储存的油脂的货架期。

2 结果与分析

2.1 脂肪酸组成及含量(见表 1)

从表 1 可以看出,高油酸葵花籽油在脂肪酸组成及含量上和油茶籽油较为接近,且均在 GB/T 11765—2018《油茶籽油》标准范围之内,这与王亚萍等^[17]报道的一致。高油酸葵花籽油和油茶籽油中油酸含量丰富,且高油酸葵花籽油中油酸含量显

著高于油茶籽油;高油酸葵花籽油中棕榈酸、亚麻酸、花生一烯酸含量显著低于油茶籽油;高油酸葵花籽油中硬脂酸、亚油酸、花生酸含量显著高于油茶籽油;两种油脂中豆蔻酸与十六碳一烯酸含量没有显著性差异。

表 1 高油酸葵花籽油与油茶籽油主要脂肪酸

脂肪酸	组成及含量		%
	高油酸葵花籽油	油茶籽油	
豆蔻酸	0.040 ± 0.004 ^a	0.040 ± 0.004 ^a	
棕榈酸	3.990 ± 0.170 ^b	8.660 ± 0.030 ^a	
十六碳一烯酸	0.120 ± 0.009 ^a	0.120 ± 0.001 ^a	
硬脂酸	3.070 ± 0.036 ^a	2.160 ± 0.013 ^b	
油酸	80.550 ± 1.640 ^a	78.890 ± 0.060 ^b	
亚油酸	10.180 ± 1.660 ^a	8.670 ± 0.080 ^b	
亚麻酸	0.260 ± 0.009 ^b	0.530 ± 0.015 ^a	
花生酸	0.290 ± 0.007 ^a	0.050 ± 0.004 ^b	
花生一烯酸	0.080 ± 0.010 ^b	0.230 ± 0.090 ^a	

注:同行不同小写字母表示差异显著($P \leq 0.05$)。下同

2.2 特征指标(见表 2)

表 2 高油酸葵花籽油与油茶籽油的特征指标

特征指标	高油酸葵花籽油	油茶籽油
折光指数(n_{40}^D)	1.462 1 ± 0.000 1 ^a	1.462 0 ± 0.000 2 ^a
相对密度(d_{20}^{20})	0.914 3 ± 0.000 0 ^a	0.914 6 ± 0.000 3 ^a
碘值(I)/ (g/100 g)	85.7 ± 1.0 ^a	84.4 ± 1.7 ^a
皂化值(KOH)/ (mg/g)	189.6 ± 1.8 ^a	191.7 ± 3.0 ^a

从表 2 可以看出,高油酸葵花籽油与油茶籽油的折光指数、相对密度、碘值和皂化值均无显著性差异,高油酸葵花籽油和油茶籽油相对密度在 GB/T 11765—2018《油茶籽油》标准范围之内。

2.3 营养成分含量(见表 3)

表 3 高油酸葵花籽油与油茶籽油营养成分含量 mg/kg

营养成分	高油酸葵花籽油	油茶籽油
生育酚		
α-生育酚	380.20 ± 23.10 ^a	164.20 ± 12.50 ^b
(β+γ)-生育酚	23.50 ± 0.78 ^a	7.67 ± 1.25 ^b
δ-生育酚	0.84 ± 0.18 ^a	0.00 ± 0.00 ^b
角鲨烯	64.50 ± 2.78 ^a	21.47 ± 0.45 ^b
植物甾醇		
谷甾醇	1 064.00 ± 49.10 ^a	200.30 ± 10.40 ^b
豆甾醇	140.30 ± 6.99 ^b	168.70 ± 6.81 ^a
菜油甾醇	147.90 ± 1.56 ^a	0.00 ± 0.00 ^b

从表 3 可以看出,高油酸葵花籽油与油茶籽油

在营养成分上均存在显著性差异,高油酸葵花籽油中生育酚、角鲨烯、谷甾醇和菜油甾醇含量均明显高于油茶籽油。

2.4 氧化诱导时间(见表4)

表4 高油酸葵花籽油与油茶籽油

氧化诱导时间(120℃)		h
高油酸葵花籽油	油茶籽油	
9.41 ± 0.14 ^a	4.38 ± 0.14 ^b	

从表4可以看出,高油酸葵花籽油的氧化诱导时间约为油茶籽油的2倍,且有显著性差异,说明高油酸葵花籽油的氧化稳定性优于油茶籽油。

2.5 货架期预测

2.5.1 不同温度下两种油脂过氧化值的变化(见图1、图2)

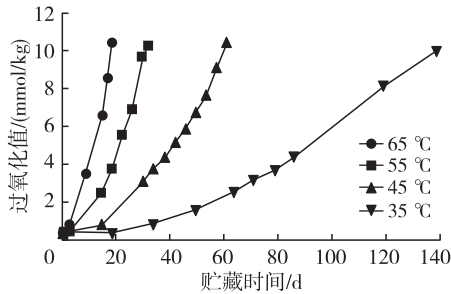


图1 不同温度下高油酸葵花籽油过氧化值变化

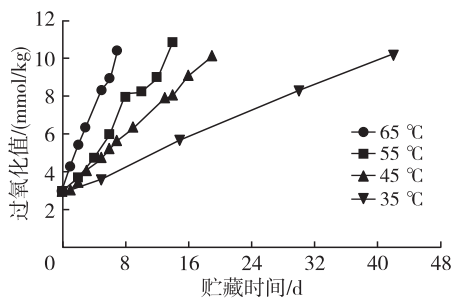


图2 不同温度下油茶籽油过氧化值变化

2.5.2 两种油脂动力学分析和氧化动力学预测模型建立

2.5.2.1 高油酸葵花籽油的动力学分析和氧化动力学预测模型建立

油脂贮藏过程中的氧化反应在动力学上一般属于零级或一级反应。根据化学反应动力学原理,将不同温度、不同贮藏时间条件下高油酸葵花籽油的过氧化值分别用零级反应动力学方程($C = C_0 \pm kt$)和一级反应动力学方程($C = C_0 e^{\pm kt}$)进行拟合,得到相对应的决定系数(R^2),结果见表5。

从表5可以看出,高油酸葵花籽油的氧化反应更偏向一级反应。从而得到65、55、45、35℃下的氧化速率常数(k)分别为0.194 4、0.109 6、0.053 0、

0.023 6。

表5 不同温度下高油酸葵花籽油的反应动力学决定系数(120℃)

贮藏温度/℃	零级反应	一级反应
65	0.963 3	0.962 9
55	0.947 5	0.966 3
45	0.927 2	0.961 6
35	0.951 4	0.963 5

用阿伦尼乌斯(Arrhenius)公式进行评价,即:

$$k = A_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

两边同时取对数后得:

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A_0 \quad (2)$$

式中: k 为反应速率常数; R 为摩尔气体常数,8.314 kJ/(mol/K); T 为热力学温度,K; A_0 为频率因子(指前因子); E_a 为表观活化能,kJ/mol。其中 A_0 和 E_a 都是与反应体系物质本性有关的经验常数。

根据公式(2),用 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图即可得到斜率为 $-E_a/R$ 的趋势线,如图3所示。

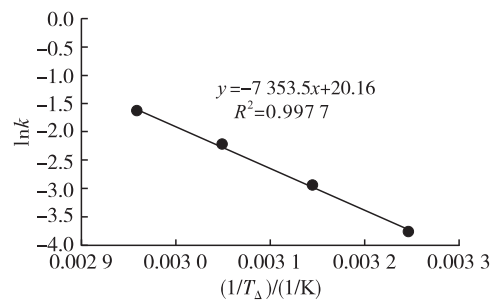


图3 高油酸葵花籽油过氧化值的 $\ln k$ 与 $1/T$ 之间的关系

由图3可得, $-E_a/R = -7353.5$, $\ln A_0 = 20.16$ 。再将得到的数据代入公式(1)中,可得到高油酸葵花籽油在贮藏过程中过氧化值的反应速率与温度之间的关系方程式 $k = \exp(-7353.5/T + 20.16)$ 。结合一级反应动力学模型,以过氧化值为指标,得到高油酸葵花籽油的氧化动力学预测模型:

$$C = C_0 \cdot e^{(\exp(-7353.5/T + 20.16) \cdot t)} \quad (3)$$

式中: C_0 为高油酸葵花籽油的初始过氧化值(0.399 mmol/kg); T 为热力学温度,K; t 为高油酸葵花籽油贮藏时间,d; C 为贮藏时间 t 时高油酸葵花籽油的过氧化值,mmol/kg。

2.5.2.2 油茶籽油的动力学分析和氧化动力学预测模型建立

以2.5.2.1的方法对不同温度、不同贮藏时间条件下油茶籽油过氧化值数据进行分析,结果见表6。从表6可以看出,油茶籽油的氧化反应更偏向零级反应。从而得到65、55、45、35℃下的氧化速率常数(k)分别为1.055 2、0.539 6、0.326 9、0.180 7。

同理,用阿伦尼乌斯(Arrhenius)公式进行评价,用 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图即可得到斜率为 $-E_a/R$ 的趋势线,如图4所示。

表6 不同温度下油茶籽油的反应动力学决定系数

贮藏温度/°C	零级反应	一级反应
65	0.994 4	0.950 8
55	0.982 4	0.964 7
45	0.997 6	0.965 1
35	0.998 2	0.969 7

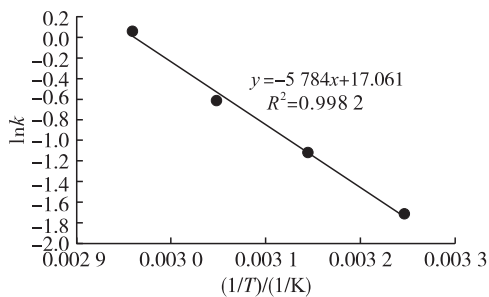


图4 油茶籽油过氧化值的 $\ln k$ 与 $1/T$ 之间的关系

由图4可知, $-E_a/R = -5784$, $\ln A_0 = 17.061$ 。再将得到的数据代入公式(1)中,可得到油茶籽油在贮藏过程中过氧化值的反应速率与温度之间的关系方程式 $k = \exp(-5784/T + 17.061)$ 。结合零级化学反应动力学模型,以过氧化值为指标,得到油茶籽油的氧化动力学预测模型:

$$C = C_0 + \exp(-5784/T + 17.061)t \quad (4)$$

式中: C_0 为油茶籽油的初始过氧化值(2.992 mmol/kg); T 为热力学温度,K; t 为油茶籽油贮藏时间,d; C 为贮藏时间 t 时油茶籽油的过氧化值,mmol/kg。

2.5.3 两种油脂货架期的预测

根据GB 2716—2018中油脂的过氧化值限值(9.85 mmol/kg)以及所得氧化动力学模型,推测出密封避光条件下25、15℃高油酸葵花籽油(初始过氧化值0.399 mmol/kg)的货架期分别为293、691 d,油茶籽油(初始过氧化值2.992 mmol/kg)的货架期分别为172、141 d。

3 结论

选用冷榨高油酸葵花籽油和油茶籽油为试验材料,比较分析了高油酸葵花籽油和油茶籽油的脂肪酸组成、特征指标、营养成分含量、氧化诱导时间以及货架期。结果表明,高油酸葵花籽油与油茶籽油在脂肪酸组成、特征指标上接近,高油酸葵花籽油的营养成分含量、氧化诱导时间以及货架期均优于油茶籽油。因此,我国可加强高油酸葵花籽油的推广

及应用,进一步研究高油酸葵花籽油的功效作用、精炼方法及其与油茶籽油的鉴别方法,同时制定高油酸葵花籽油的行业标准或国家标准。

参考文献:

- [1] 罗晓岚,朱文鑫. 油茶籽油加工和油茶资源综合利用[J]. 中国油脂, 2010, 35(9):13-17.
- [2] 周琦,邓乾春,杨湄,等. 加工工艺对山茶籽油理化品质及活性成分的影响[J]. 中国油脂, 2014, 39(1):6-10.
- [3] 周振宇,杨成,蔡春辉. 油茶籽油不皂化物的提取与抗氧化性研究[J]. 日用化学工业, 2018(6):34-39.
- [4] 韩军花. 植物甾醇的性质、功能及应用[J]. 国外医学(卫生学分册), 2001, 28(5):285-291.
- [5] 李冬梅,王婧,毕良武,等. 提取方法对茶油中活性成分角鲨烯含量的影响[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(1):9-12.
- [6] 兰念念,刘睿杰,常明,等. 油茶籽油的抗炎活性研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(8):84-88.
- [7] 郭娜,黄亚辉. 茶叶籽油与油茶籽油的主要成分及功能比较[J]. 广东茶业, 2015(3):19-21.
- [8] 马力,陈永忠. 茶油的功能特性分析[J]. 中国农学通报, 2009, 25(8):82-84.
- [9] 张运艳,顾斌,陈凤香,等. 高油酸葵花籽油与普通葵花籽油的比较研究[J]. 粮食与油脂, 2015(7):56-58.
- [10] 张运艳,陈凤香,顾斌,等. 高油酸葵花籽油的理化性质及化学成分分析[J]. 粮油加工(电子版), 2015(6):36-38.
- [11] 吴正达. 高油酸向日葵油[J]. 四川粮油科技, 2001(3):49-51.
- [12] ANGELONI P, ECHARTE M M, IRUJO G P, et al. Fatty acid composition of high oleic sunflower hybrids in a changing environment[J]. Field Crops Res, 2017, 202:146-157.
- [13] 张若梅. 油脂抗氧化稳定性测试[J]. 粮油食品科技, 2001, 9(4):13-14.
- [14] 金清馨. 抗氧化剂对桐子果油氧化稳定性的影响[D]. 杭州:浙江农林大学, 2018.
- [15] 林丹,吴雪辉,杨公明,等. 米糠油氧化稳定性研究及货架期预测[J]. 现代食品科技, 2012, 28(10):1323-1326.
- [16] 金清馨,许光治,倪勤学,等. 精炼桐子果油氧化稳定性研究及货架期预测[J]. 中国油脂, 2019, 44(3):92-95.
- [17] 王亚萍,费学谦,姚小华,等. 不同产地油茶籽脂肪酸及甘油三酯的主成分分析和聚类分析[J]. 中国油脂, 2021, 46(9):112-119.