

抗坏血酸棕榈酸酯对植物油的抗氧化作用

张羽飞,刘铁良,郑明明

(中国农业科学院油料作物研究所,油料脂质化学与营养湖北省重点实验室,武汉430062)

摘要:旨在为酶法和化学法抗坏血酸棕榈酸酯(L -AP)在植物油中的应用提供参考,并为家庭储存植物油的方法提供建议,以酸值和过氧化值为指标,模拟家庭储存条件,分别考察低温(20℃)避光、常温(25℃)曝光、高温(60℃)避光,满瓶或半瓶等条件下两种 L -AP对菜籽油的抗氧化效果,并与叔丁基对苯二酚(TBHQ)、维生素E(V_E)和脂溶性茶多酚等抗氧化剂进行比较,采用Rancimat法测定添加不同抗氧化剂的菜籽油、大豆油、棕榈油和亚麻籽油的氧化诱导时间。结果表明:酶法 L -AP和化学法 L -AP对植物油的抗氧化作用相似,且抗氧化能力与脂溶性茶多酚相当,强于 V_E 。植物油在低温(20℃)避光、满瓶条件下储存,其酸值、过氧化值随时间变化最小。综上,酶法 L -AP和化学法 L -AP均可有效延缓植物油氧化,推荐消费者优先选用添加有符合国标的抗氧化剂的小包装植物油产品,并储存于低温避光的环境中。

关键词:抗坏血酸棕榈酸酯;酶法;化学法;植物油;抗氧化;家庭储存

中图分类号:TS201.6;TS225.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)01-0079-05

Antioxidative effect of L -ascorbyl palmitate on vegetable oil

ZHANG Yufei, LIU Tieliang, ZHENG Mingming

(Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition, Oil Crops Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China)

Abstract: In order to provide references for the application of enzymatic and chemical L -ascorbyl palmitate (L -AP) in edible vegetable oil and provide suggestions for the home storage of vegetable oil, with acid value and peroxide value as indexes, the antioxidant effects of L -AP on rapeseed oil stored under simulated home storage conditions of low temperature (20℃) and away from light, room temperature (25℃) exposure, and high temperature (60℃) and away from light, and full or half bottles were investigated, and was compared with TBHQ, V_E , and fat-soluble tea polyphenols. The Rancimat method was used to identify the oxidation induction time of rapeseed oil, soybean oil, palm oil, and flaxseed oil added with various antioxidants. The results showed that both the antioxidant effects of the two L -AP on vegetable oil were similar, and was similar to that of fat-soluble tea polyphenols, stronger than V_E . The acid value and peroxide value of vegetable oil had the smallest changes over time when it was stored at at low temperature (20℃), away from light and full bottle conditions. In conclusion, enzymatic and chemical L -AP can effectively inhibit the oxidation of vegetable oil. Meanwhile, it is suggested that consumers prioritize using small bottled vegetable oil products with antioxidants that meet national standards and store them in a low temperature and away from light environment.

Key words: L -ascorbyl palmitate; enzymatic method; chemical method; vegetable oil; antioxidation; home storage

收稿日期:2022-09-20;修回日期:2023-09-21

基金项目:湖北省自然科学基金(2021CFB209)

作者简介:张羽飞(1986),男,助理研究员,研究方向为结构脂质的分子修饰(E-mail)zhangyufei@caas.cn。

通信作者:郑明明,研究员(E-mail)zhengmingming@caas.cn。

我国既是油料生产大国,也是食用油消费大国,市场上常见的大豆油、菜籽油、花生油、亚麻籽油、葵花籽油及调和油是主要的家庭烹调用油。摄入的植物油是否安全与人们的健康息息相关^[1]。有研究指出,植物油在加工、运输及储存过程中,受温度、光照、氧气、水分和微生物等因素的影响会发生氧化酸

败^[2-3]。植物油氧化过程中会形成一系列过氧化物,使其感官品质变差,营养价值降低,同时长期食用变质植物油会导致人体细胞衰竭甚至组织坏死,从而诱发心脏病、动脉粥样硬化、糖尿病、神经和循环系统紊乱等多种慢性疾病,甚至有致癌的风险^[4-5]。

目前,延缓植物油氧化的方法主要有向储存容器内充氮气和向植物油中添加抗氧化剂^[6-7]。通过这些方法,家庭用植物油在不开封的情况下,货架期一般可以达到 18 个月。但充氮气植物油开封后氮气扩散,植物油直接与空气接触,氮气的保护作用丧失,植物油的货架期将会缩短。因此,添加抗氧化剂是保持开封后植物油品质的有效手段。《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760—2014)中规定允许在植物油中添加的抗氧化剂包括抗坏血酸棕榈酸酯(*L*-AP)、叔丁基对苯二酚(TBHQ)、维生素 E (V_E)和脂溶性茶多酚等。

研究表明,合成抗氧化剂如 TBHQ 耐热性差,不宜在煎炸、烘焙等高温条件下使用,且长期超量摄入对人体有一定的危害^[8-9]。因此,安全有效的天然抗氧化剂成为研究的热点^[10]。*L*-AP 是通过抗坏血酸 6 位羟基与亲油性的棕榈酸发生酯化反应得到的^[11-13],不仅具有抗坏血酸的抗氧化及营养功能,而且疏水性的脂肪酸链也提高了其脂溶性,目前已广泛应用于食品、化妆品和医药领域,且是目前我国可用于婴幼儿食品(奶粉、辅食)中的抗氧化剂。目前,市售的 *L*-AP 根据合成过程中所使用催化剂的不同,可分为化学法和酶法两类产品^[14]。但不同工艺制备的 *L*-AP 产品中的杂质含量(GB 1886.230—2016 规定杂质含量 <5%)不同,对其抗氧化性能的影响还不明确。

本研究以酶法 *L*-AP 和化学法 *L*-AP 为研究对象,通过分析油样在模拟家庭储存条件[开封后满瓶或半瓶,低温(20℃)避光、常温(25℃)曝光和高温(60℃)避光]下氧化指标的变化,以及 Rancimat 法探讨 *L*-AP 对植物油的抗氧化作用,并与常用的抗氧化剂 TBHQ、 V_E 和脂溶性茶多酚进行比较,综合评价两种 *L*-AP 的抗氧化能力,以期为 *L*-AP 在植物油抗氧化方面的应用提供科学可靠的数据和实践参考,并为家庭储存植物油的方法提供建议。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

酶法 *L*-AP,惠州市康维健生物科技有限公司;化学法 *L*-AP,上海源叶生物科技有限公司;菜籽油、大豆油、亚麻籽油和棕榈油,市场采购(经检测

均不含抗氧化剂);TBHQ、脂溶性茶多酚、 V_E 、异丙醇、无水乙醚、氢氧化钾、酚酞、三氯甲烷、无水甲醇、冰乙酸、碘化钾、硫代硫酸钠、淀粉、二甲胺溶液等均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

743 Rancimat 氧化稳定性测定仪,瑞士 Metrohm 公司;ME104 型分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,上海索谱仪器有限公司;Avanti J-26 XP 型落地式离心机,贝克曼库尔特商贸(中国)有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 家庭模拟法考察 *L*-AP 的抗氧化作用

模拟日常家庭用油条件,取 500 g/250 g 菜籽油置于 500 mL PET 瓶中,按一定比例添加抗氧化剂,在 80℃下超声 10 min,使抗氧化剂充分溶解,加盖。分别于低温(20℃)避光(油样置于冷风干燥箱中)、常温(25℃)曝光和高温(60℃)避光(油样置于 60℃电热恒温鼓风干燥箱中)条件下储存 60 d,分别于 5、15、30、60 d 取样,测定过氧化值和酸值。

1.2.2 Rancimat 法评价植物油氧化稳定性

分别取一定量菜籽油、大豆油、亚麻籽油和棕榈油,添加 0.2 g/kg 的抗氧化剂,80℃下超声处理 30 min,使抗氧化剂充分溶解。分别准确称取 3.0 g 油样于实验反应管中,称量过程中要避免植物油滴在管壁上。插入 Rancimat 氧化稳定性测定仪,调节空气流量为 20 L/h,设定温度为 110℃,测定油样的氧化诱导时间,并以空白油样作参照。

1.2.3 酸值和过氧化值的测定

酸值测定参考 GB 5009.229—2016;过氧化值测定参考 GB 5009.227—2016。

1.2.4 数据统计

采用 Excel 2019、SPSS 进行数据整理分析,采用 Origin 2020 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 模拟家庭储存实验

2.1.1 未添加抗氧化剂的菜籽油氧化指标的变化

图 1 是模拟家庭用油,在不同的储存条件下,未添加抗氧化剂的满瓶菜籽油酸值和过氧化值随时间的变化情况。

由图 1 可知:菜籽油的酸值和过氧化值均随储存时间的延长而升高,高温储存的菜籽油酸值和过氧化值均明显高于低温储存的油样,说明高温会促使植物油氧化酸败;低温避光储存 60 d 时菜籽油的酸值和过氧化值均最低,说明低温避光的储存条件可以显著降低菜籽油氧化变质的速度。60 d 储存

时间内,3个条件下菜籽油酸值(KOH)均未超过GB/T 1536—2021《菜籽油》限量标准(≤ 3.0 mg/g),而过氧化值在储存30 d时均已超过国标限量

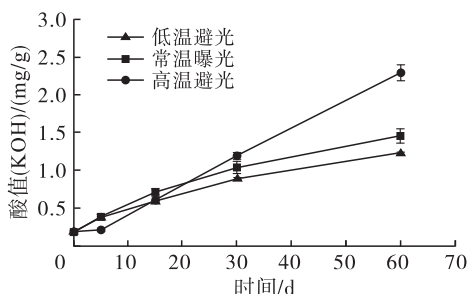


图1 不同储存条件下未添加抗氧化剂的菜籽油酸值和过氧化值随时间的变化

2.1.2 常温曝光条件下抗氧化剂对菜籽油氧化指标的影响

图2是模拟家庭常温曝光、满瓶条件下,分别添加0.2 g/kg的酶法L-AP、化学法L-AP、 V_E 、脂溶性茶多酚和添加0.05 g/kg的TBHQ的菜籽油酸值

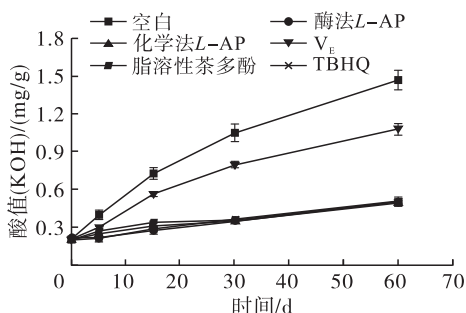


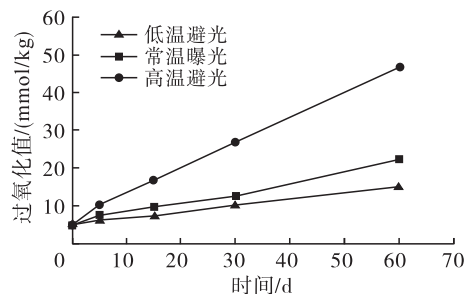
图2 常温曝光条件下添加不同抗氧化剂的菜籽油酸值和过氧化值随时间的变化

表1 常温曝光条件下添加抗氧化剂的菜籽油储存60 d时的酸值与过氧化值

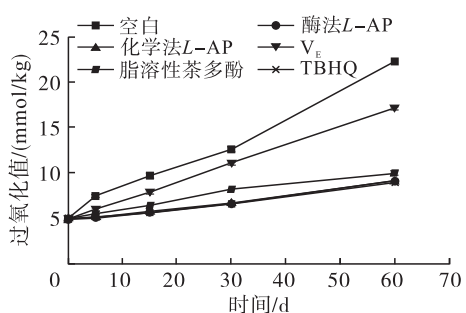
抗氧化剂	添加量/(g/kg)	酸值(KOH)/(mg/g)		过氧化值/(mmol/kg)	
		满瓶	半瓶	满瓶	半瓶
酶法L-AP	0.2	0.51	0.64	9.17	13.97
	0.1	0.71	0.91	14.49	15.35
化学法L-AP	0.2	0.49	0.63	9.16	13.50
	0.1	0.90	0.95	14.22	15.50
TBHQ	0.05	0.51	0.60	9.08	19.22
	0.025	0.92	1.22	14.13	15.05
V_E	0.2	1.08	1.38	17.22	20.69
	0.1	1.32	1.54	20.24	22.96
脂溶性茶多酚	0.2	0.54	0.78	10.00	19.22
	0.1	1.05	1.15	14.19	15.56
空白		1.46	1.85	22.30	28.86

从图2可以看出,菜籽油的酸值和过氧化值均随着储存时间的延长而升高,添加抗氧化剂可明显抑制这种趋势。抗氧化剂抗氧化效果的强弱顺序为

(≤ 9.85 mmol/kg)。模拟家庭储存实验结果说明,未添加抗氧化剂的菜籽油在储存30 d后食用存在安全风险。



和过氧化值随时间的变化情况。表1为模拟家庭常温曝光条件下,添加5种抗氧化剂的菜籽油在满瓶和半瓶两种状态下储存60 d时的酸值与过氧化值随抗氧化剂添加量的变化情况。



L-AP > 脂溶性茶多酚 > V_E 。酶法L-AP与化学法L-AP的抗氧化效果几乎没有区别。添加L-AP、脂溶性茶多酚和TBHQ的油样储存60 d时酸值(KOH)均低于0.6 mg/g,过氧化值在10 mmol/kg左右。

从表1可以看出,与半瓶储存的油样相比,满瓶储存的油样酸值和过氧化值均较低,推测半瓶植物油可接触到更多的空气,更容易发生氧化变质。从表1还可看出,随着抗氧化剂添加量的升高,菜籽油的过氧化值和酸值总体呈现降低趋势。

2.1.3 高温避光条件下抗氧化剂对菜籽油氧化指标的影响

图3是模拟家庭高温避光、满瓶条件下添加0.2 g/kg的酶法L-AP、化学法L-AP、 V_E 、脂溶性茶多酚和添加0.05 g/kg TBHQ的菜籽油酸值和过氧化值的变化情况。表2为模拟家庭高温避光条件下,添加5种抗氧化剂的菜籽油在满瓶和半瓶两种状态下储存60 d时的酸值与过氧化值随抗氧化剂添加量的变化情况。

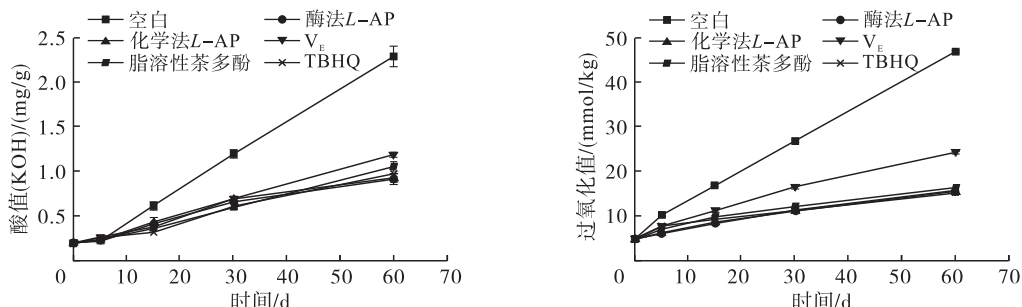


图3 高温避光条件下添加不同抗氧化剂的菜籽油酸值和过氧化值随时间的变化

表2 高温避光条件下添加抗氧化剂的菜籽油
储存60 d时的酸值与过氧化值

抗氧化剂	添加量/ (g/kg)	酸值(KOH)/ (mg/g)		过氧化值/ (mmol/kg)	
		满瓶	半瓶	满瓶	半瓶
酶法L-AP	0.2	0.92	1.25	15.56	20.65
	0.1	1.30	1.43	20.69	22.28
化学法L-AP	0.2	0.93	1.12	15.35	20.25
	0.1	1.22	1.42	20.36	22.54
TBHQ	0.05	0.98	1.23	15.32	20.80
	0.025	1.35	1.48	20.79	21.73
V _E	0.2	1.20	1.52	24.27	38.55
	0.1	1.45	1.84	35.66	43.34
脂溶性茶多酚	0.2	1.06	1.58	16.37	35.33
	0.1	1.35	1.91	25.33	36.63
空白		2.31	3.28	46.60	63.18

从图3可以看出,随着储存时间的延长,添加酶法L-AP、化学法L-AP、TBHQ、脂溶性茶多酚、V_E的油样及空白油样的酸值(KOH)均升高,分别从初始的0.20 mg/g升高至0.92、0.93、0.98、1.06、1.20、2.31 mg/g,均未超过国标限值,说明高温条件对酸值影响有限。但空白油样储存5 d后,其过氧化值就超过10 mmol/kg,到60 d时,过氧化值达到46.60 mmol/kg,约是常温储存条件下的2倍。本研究中,添加抗氧化剂可以减缓过氧化值的增高趋势。高温条件下,4种抗氧化剂抗氧化效果的强弱顺序为酶法L-AP≈化学法L-AP>脂溶性茶多酚>V_E。

从表2可以看出,未添加抗氧化剂的空白油样在高温避光、半瓶条件下储存60 d时,酸值(KOH)达到3.28 mg/g,超过国标限值9%,过氧化值高达63.18

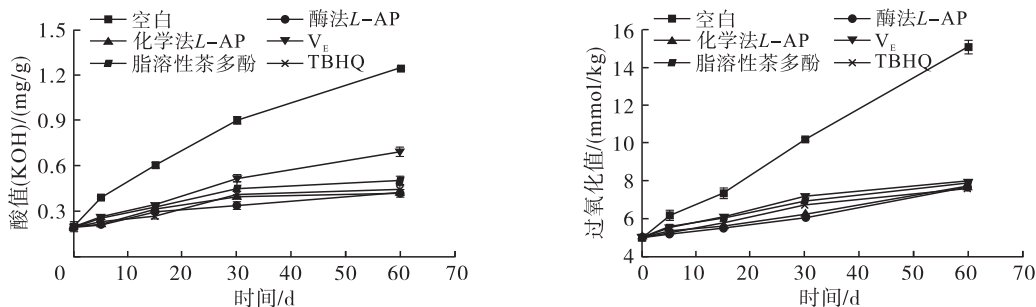


图4 低温避光条件下添加不同抗氧化剂的菜籽油酸值和过氧化值随时间的变化

mmol/kg,是国标限值的6.4倍。与满瓶相比,半瓶储存的油样酸值和过氧化值升高更明显。随着抗氧化剂添加量的增加,油样过氧化值和酸值升高趋势放缓。因此,食用油在高温储存条件下氧化变质速率明显加快,家庭储存食用油时,应尽量避免置于灶台周围。

2.1.4 低温避光条件下抗氧化剂对菜籽油氧化指标的影响

图4是模拟家庭低温避光、满瓶条件下,分别添加0.2 g/kg的酶法L-AP、化学法L-AP、V_E、脂溶性茶多酚和添加0.05 g/kg的TBHQ的菜籽油酸值和过氧化值的变化情况。表3为模拟家庭低温避光条件下,添加5种抗氧化剂的菜籽油在满瓶和半瓶状态下储存60 d时的酸值与过氧化值随抗氧化剂添加量的变化情况。

从图4可以看出,与常温和高温相比(见图2、图3),低温储存的菜籽油样品酸值变化最小,5种抗氧化剂都能保证菜籽油60 d内酸值(KOH)低于0.8 mg/g,且L-AP的抗氧化效果较好。与常温和高温相比(见图2、图3),低温储存的菜籽油过氧化值明显降低。

由表3可知,满瓶储存60 d时,空白油样过氧化值升高到15.07 mmol/kg,而添加0.2 g/kg酶法L-AP、化学法L-AP、V_E、脂溶性茶多酚的油样和添加0.05 g/kg TBHQ的油样过氧化值分别为7.71、7.70、7.97、7.89、7.59 mmol/kg,5种抗氧化剂保护作用相似。与满瓶相比,半瓶储存的菜籽油酸值和过氧化值升高更明显。随着抗氧化剂添加量的增加,菜籽油酸值和过氧化值降低。

表3 低温条件下添加抗氧化剂的菜籽油储存60 d时的酸值与过氧化值

抗氧化剂	添加量/ (g/kg)	酸值(KOH)/ (mg/g)		过氧化值/ (mmol/kg)	
		满瓶	半瓶	满瓶	半瓶
酶法 L-AP	0.2	0.43	0.58	7.71	8.03
	0.1	0.51	0.67	7.93	8.74
化学法 L-AP	0.2	0.42	0.60	7.70	8.12
	0.1	0.51	0.66	8.00	8.98
TBHQ	0.05	0.44	0.60	7.59	8.00
	0.025	0.50	0.65	7.95	8.80
V _E	0.2	0.69	0.85	7.97	10.25
	0.1	0.73	0.92	8.61	11.85
脂溶性茶多酚	0.2	0.50	0.69	7.89	8.99
	0.1	0.67	0.74	8.12	10.23
空白		1.24	1.25	15.07	15.32

2.2 Rancimat 法评价植物油氧化稳定性

采用 Rancimat 法测定分别添加酶法 L-AP、化学法 L-AP、V_E、脂溶性茶多酚和 TBHQ 的菜籽油、大豆油、亚麻籽油和棕榈油的氧化诱导时间,结果见图 5。

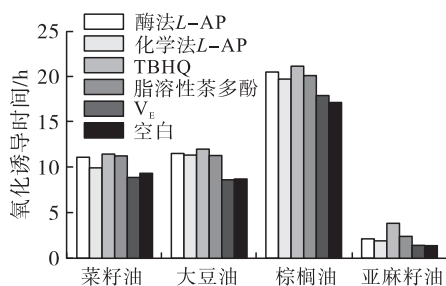


图5 添加不同抗氧化剂植物油的氧化诱导时间

植物油的氧化诱导时间与所含脂肪酸种类及微量成分有关。由图 5 可知,未添加抗氧化剂的植物油其氧化诱导时间大小排序为棕榈油 > 菜籽油 > 大豆油 > 亚麻籽油。添加 TBHQ、脂溶性茶多酚、酶法 L-AP 和化学法 L-AP 均能延长植物油的氧化诱导时间。整体而言,抗氧化剂添加量相同时,添加 TBHQ 的植物油氧化诱导时间最长,添加酶法 L-AP 与化学法 L-AP 的植物油氧化诱导时间相似,且与添加脂溶性茶多酚的相当,但长于 V_E。

3 结论

通过模拟家庭储存菜籽油过程,发现菜籽油会很快发生氧化变质,低温避光条件下储存对食用油的酸值、过氧化值的升高有一定的延缓作用。模拟家庭储存实验和 Rancimat 实验均表明酶法 L-AP 和化学法 L-AP 抗氧化能力相似,与脂溶性茶多酚

相当,显著优于 V_E。综上,推荐消费者优先选用添加有符合《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》的抗氧化剂的小包装植物油产品,并储存于低温避光的环境中。

参考文献:

- [1] 曹君,李红艳,邓泽元. 植物油氧化稳定性的研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(7): 378-382, 386.
- [2] 杨春燕,厉重先,荣瑞芬. 植物油脂的氧化酸败机制及其预防研究[J]. 农产品加工: 学刊, 2010(12): 85-88.
- [3] 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.
- [4] VERARDO V, FERIOLI F, RICIPUTI Y, et al. Evaluation of lipid oxidation in spaghetti pasta enriched with long chain n-3 polyunsaturated fatty acids under different storage conditions[J]. Food Chem, 2009, 114(2): 472-477.
- [5] SEPPANEN C M, SAARI CSALLANY A. Formation of 4-hydroxynonenal, a toxic aldehyde, in soybean oil at frying temperature[J]. J Am Oil Chem Soc, 2002, 79(10): 1033-1038.
- [6] CHIRINOS R, HUAMÁN M, BETALLELUZ-PALLARDEL I, et al. Characterisation of phenolic compounds of Inca muña (*Clinopodium bolivianum*) leaves and the feasibility of their application to improve the oxidative stability of soybean oil during frying[J]. Food Chem, 2011, 128(3): 711-716.
- [7] 黄清,郑明明,时杰,等. 脂溶性抗氧化剂酚酸酯的制备与活性研究进展[J]. 中国油料作物学报, 2015, 37(4): 583-588.
- [8] 吴丹蕾,李琳琳,李文青,等. TBHQ 对菜籽油热加工过程中的品质影响研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(3): 94-98.
- [9] ZHANG Y, YANG L, ZU Y, et al. Oxidative stability of sunflower oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during accelerated storage[J]. Food Chem, 2010, 118(3): 656-662.
- [10] 张秀芬,陈荣锋,刘连军,等. 茶多酚在食品中的应用[J]. 生物加工过程, 2019, 17(4): 424-429.
- [11] 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.
- [12] 雷琳. L-抗坏血酸棕榈酸酯的抗氧化性研究[J]. 中国医药导报, 2009, 6(17): 13-14.
- [13] 武州,赵慧敏,惠菊,等. 抗坏血酸棕榈酸酯对玉米油储藏稳定性的影响[J]. 中国油脂, 2021, 46(9): 108-111.
- [14] 徐文婷,毕武丹,丛方地,等. 固定化脂肪酶 ANL 非水催化合成 L-抗坏血酸棕榈酸酯[J]. 生物加工过程, 2018, 16(4): 36-39.