

油脂化学

铁核桃油的氧化稳定性及抗氧化剂对其影响研究

赵菁¹, 陈玉¹, 乔雪¹, 何东平^{1,2}, 胡传荣^{1,2}

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023;

2. 国家粮食局粮油资源综合开发工程技术研究中心, 武汉 430023)

摘要:以低温液压压榨铁核桃油为试验对象,通过 Rancimat892 油脂氧化稳定性测定仪研究了铁核桃油的氧化稳定性及抗氧化剂对其影响。结果表明:在不添加抗氧化剂、20℃条件下,铁核桃油的货架期为 69 d;在添加相同量的单一抗氧化剂情况下,抗氧化效果排序为 TBHQ > PG > BHT > 茶多酚 > 维生素 E;在添加复合抗氧化剂的情况下,铁核桃油氧化诱导时间的排序为添加 100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg PG > 100 mg/kg TBHQ + 200 mg/kg 茶多酚 > 100 mg/kg PG + 200 mg/kg 茶多酚 > 100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg BHT > 100 mg/kg BHT + 200 mg/kg 茶多酚。

关键词:铁核桃油;抗氧化剂;氧化稳定性

中图分类号:TS225;TS227

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)01-0024-03

Oxidative stability of *Juglans sigillate* oil and effects of antioxidants on itZHAO Jing¹, CHEN Yu¹, QIAO Xue¹, HE Dongping^{1,2}, HU Chuanrong^{1,2}

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

2. Grain and Oil Resources Comprehensive Exploitation and Engineering Technology Research Center of State Administration of Grain, Wuhan 430023, China)

Abstract: With low temperature hydraulic pressed *Juglans sigillate* oil as test object, the oxidative stability of *Juglans sigillate* oil and the effects of antioxidants on it were studied by Rancimat892 oil oxidation stability tester. The results showed that the shelf life of *Juglans sigillate* oil without antioxidant was 69 d at 20℃. When adding the same amount of single antioxidant to *Juglans sigillate* oil, TBHQ had the best antioxidant effect, followed by PG, BHT, tea polyphenols and vitamin E. When added compound antioxidants to *Juglans sigillate* oil, the *Juglans sigillate* oil added with 100 mg/kg TBHQ and 100 mg/kg PG had the longest oxidation induction time, followed by 100 mg/kg TBHQ and 200 mg/kg tea polyphenols, 100 mg/kg PG and 200 mg/kg tea polyphenols, 100 mg/kg TBHQ and 100 mg/kg BHT, and 100 mg/kg BHT and 200 mg/kg tea polyphenols.

Key words: *Juglans sigillate* oil; antioxidant; oxidative stability

铁核桃也叫山核桃,因其外壳坚硬、厚实而得名^[1]。铁核桃在我国的云贵、大巴山、大兴安岭地区均有分布,产量最多的为云贵地区^[2]。铁核桃仁含有 60% 左右的油脂,20% 左右的蛋白质,还含有维生素 E、植物甾醇、多种微量元素等活性物质,营养价值高^[3-4]。

铁核桃油中不饱和脂肪酸含量达 90% 以上,其中亚油酸含量为 50% ~ 60%^[5],亚油酸与油酸含量的比值较高。Costa 等^[6]研究发现,亚油酸与油酸的比值越高,油脂阻止低密度脂蛋白胆固醇形成的能力越强,因此铁核桃油是一种健康的食用油。铁核桃油含有维生素 E、植物甾醇等活性物质,具有抗氧化功能^[7],这不仅有利于提高油脂的营养价值,更有利于延长油脂的货架期。

油脂在储存过程中会发生氧化^[8],使得油脂产生哈喇味等不愉快的气味,油脂品质下降,光照、高温等条件会加速这一过程。由于铁核桃油中的不饱

收稿日期:2017-07-26;修回日期:2017-10-24

作者简介:赵菁(1994),女,硕士研究生,研究方向为粮食、油脂及植物蛋白(E-mail)zhaojing940701@163.com。

通信作者:胡传荣,教授,博士(E-mail)hcr305@163.com。

和脂肪酸含量高,虽然铁核桃油中含有维生素 E、植物甾醇等活性物质可以作为天然抗氧化剂对铁核桃油的氧化起到保护作用,但这些作用是有限的^[9]。因此,需要添加天然或合成的抗氧化剂以达到保持铁核桃油品质、延长货架期的目的。

本文以低温液压压榨铁核桃油为试验对象,通过 Rancimat892 油脂氧化稳定性测定仪,研究在不添加抗氧化剂、添加特丁基对苯二酚(TBHQ)、没食子酸丙酯(PG)、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)、茶多酚和维生素 E 单一上述抗氧化剂或以上几种抗氧化剂不同比例混合的情况下,铁核桃油的氧化稳定性,探讨铁核桃油自身的氧化稳定性和抗氧化剂对铁核桃油氧化稳定性的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

铁核桃油,实验室低温液压压榨制得;TBHQ、PG、BHT、茶多酚、维生素 E,武汉万荣科技发展有限公司;超纯水,实验室自制;无水乙醇。

Rancimat892 油脂氧化稳定性测定仪,瑞士万通中国有限公司;UPH 标准型纯水机。

1.2 实验方法

1.2.1 铁核桃油氧化稳定性测定

铁核桃油的氧化稳定性通过 Rancimat892 油脂氧化稳定性测定仪测定。具体为 3.0 g 铁核桃油样品置于测试管中,空气流量为 20 L/min,在测量杯中加入 60 mL 超纯水,达到设定温度后开始测定。将加热温度分别设定为 90、100、110、120 °C,测定铁核桃油的氧化诱导时间(IP)。并研究加热温度为 120 °C、其他条件不变的情况下,不同抗氧化剂对铁核桃油氧化稳定性的影响。

1.2.2 抗氧化剂的添加方法

使用浓度稀释法在铁核桃油中添加抗氧化剂。具体方法为先配制不同抗氧化剂的母液,称取 0.01 g 抗氧化剂加入 10 g 铁核桃油得到 1 000 mg/kg 母液,然后根据不同的添加量需要稀释。

1.2.3 抗氧化剂对铁核桃油氧化稳定性影响的评价指标

抗氧化剂性能的强弱主要是通过测定其加入前后油脂氧化诱导时间长短来确定,通常以抗氧化保护系数(PF)^[9]来表示。

$$PF = IP' / IP_c$$

式中:IP'为加入抗氧化剂后的油脂氧化诱导时间;IP_c为未添加抗氧化剂时油脂的氧化诱导时间。

协同作用百分率(Syn)值为正数,表示两种抗氧化剂之间具有协同增效作用,且数值越大,协同增效的效果越强;当 Syn 值为负数时,表示两种抗氧化剂之间具有减效作用,且数值越大,表明减效作用越明显。

$$Syn = [(IP_M - IP_c) - (IP_1 - IP_c) - (IP_2 - IP_c)] / (IP_M - IP_c) \times 100\%$$

式中:IP_M、IP₁、IP₂分别表示添加复合抗氧化剂,单一抗氧化剂 1,单一抗氧化剂 2 油脂的氧化诱导时间。

2 结果与分析

2.1 铁核桃油的货架期预测

通过 Rancimat892 油脂氧化稳定性测定仪测定不同温度下未添加抗氧化剂的低温液压压榨铁核桃油的氧化诱导时间,结果见表 1。

表 1 不同温度下低温液压压榨铁核桃油的氧化诱导时间

温度/°C	IP/h
90	13.11 ± 0.13
100	6.54 ± 0.21
110	3.22 ± 0.06
120	1.66 ± 0.09

由表 1 可知,加热温度从 90 °C 升高到 120 °C,铁核桃油的氧化诱导时间从(13.11 ± 0.13) h 缩短到(1.66 ± 0.09) h。从数据上可以看出,加热温度每升高 10 °C,氧化诱导时间缩短约 50%。通过对 lgIP 与温度(T)的关系作图,发现 lgIP 与 T 呈线性相关,方程式为 $\lg IP = -0.03T + 3.82$, $R^2 = 0.999$ 。由此方程可推导出低温液压压榨铁核桃油在 20 °C 下货架期为 69 d。

孙玉洁等^[10]研究冷榨油茶籽油的氧化稳定性,结果发现其货架期为铁核桃油的 2 倍,但两者的不饱和脂肪酸含量相差无几。究其原因,可能为油茶籽油的主要不饱和脂肪酸为油酸,铁核桃油的主要不饱和脂肪酸为亚油酸,即不饱和脂肪酸的种类造成了货架期的差异。Mazinani 等^[11]研究发现,虽然核桃油中维生素 E 含量较开心果和杏仁的含量高,但核桃油的氧化诱导时间却最短,造成这种现象的原因是核桃油的脂肪酸组成中不饱和脂肪酸含量高。可见,不饱和脂肪酸的组成和含量是影响油脂氧化稳定性的重要因素。

2.2 单一抗氧化剂对铁核桃油氧化稳定性的影响

试验所研究的抗氧化剂在油脂中的添加量在 GB/T 2760—2014 中均作了明确的规定,见表 2。铁核桃油中单一抗氧化剂的添加量与氧化诱导时间的关系见表 3。

表2 GB/T 2760—2014 中对5种抗氧化剂在油脂中添加量的规定

抗氧化剂	规定添加量/(mg/kg)
TBHQ	≤200
PG	≤100
BHT	≤200
茶多酚	≤400
维生素E	按生产需要适量添加

表3 铁核桃油中单一抗氧化剂的添加量与氧化诱导时间的关系

抗氧化剂	添加量/(mg/kg)	IP/h	PF
TBHQ	100	4.43	2.67
	200	6.58	3.96
PG	100	3.64	2.19
	200	1.86	1.12
BHT	200	2.07	1.25
	200	1.70	1.02
茶多酚	400	3.78	2.28
	200	1.34	0.81
维生素E	400	1.45	0.87

由表3可知,在规定的添加范围内,增大抗氧化剂的添加量,铁核桃油的氧化诱导时间延长,PF值增大;在添加量相同的情况下,TBHQ抗氧化效果最好,其次为PG,然后分别为BHT、茶多酚和维生素E。

2.3 复合抗氧化剂对铁核桃油氧化稳定性的影响

铁核桃油中复合抗氧化剂的添加量与氧化诱导时间的关系见表4。

表4 铁核桃油中复合抗氧化剂的添加量与氧化诱导时间的关系

抗氧化剂及添加量	IP/h	PF	Syn/%
100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg PG	5.27	3.17	-32
100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg BHT	4.00	2.41	-27
100 mg/kg TBHQ + 200 mg/kg 茶多酚	5.14	3.10	19
100 mg/kg BHT + 200 mg/kg 茶多酚	2.58	1.55	74
100 mg/kg PG + 200 mg/kg 茶多酚	4.26	2.57	22

由表4可知,PF值最大的是100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg PG,其次是100 mg/kg TBHQ + 200 mg/kg 茶多酚,然后依次分别为100 mg/kg PG + 200 mg/kg 茶多酚,100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg BHT和100 mg/kg BHT + 200 mg/kg 茶多酚。与表3比较,总体来看复合抗氧化剂比单一抗氧化剂的效果好。但是复合抗氧化剂并不是简单的单一抗氧化剂的效果叠加,这之间存在协同增效或协同减效的过程。通过Syn值可以得出,100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg PG和100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg BHT两种复合抗氧化剂存在协同减效的作用,其余3种复

合抗氧化剂之间存在协同增效的作用。

3 结论

在不添加抗氧化剂的情况下,铁核桃油在20℃下的货架期为69 d;在添加单一抗氧化剂,且在添加量相同的情况下,对铁核桃油抗氧化效果最佳的是TBHQ,其次为PG,然后分别为BHT、茶多酚和维生素E,且抗氧化剂添加量越大,抗氧化效果越好;在添加复合抗氧化剂的情况下,铁核桃油的氧化诱导时间最长的是添加100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg PG,其次是添加100 mg/kg TBHQ + 200 mg/kg 茶多酚,然后依次分别为添加100 mg/kg PG + 200 mg/kg 茶多酚,100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg BHT和100 mg/kg BHT + 200 mg/kg 茶多酚。

参考文献:

- [1] 田平平,李仁宙,简永健. 核桃青皮的强抗氧化活性成分及其抗氧化稳定性[J]. 中国农业科学, 2016, 49(3):543-553.
- [2] 刘峻蓉. 云南铁核桃的改良[J]. 北方园艺,2011(20):72-73.
- [3] 李焕云. 野生铁核桃的价值与保护[J]. 绿色科技, 2014(4):142-143.
- [4] GHARIBZAHEDI S M T, MOUSAVI S M, HAMED M, et al. Determination and characterization of kernel biochemical composition and functional compounds of Persian walnut oil [J]. J Food Sci Technol, 2014, 51(1): 34-42.
- [5] 李国和. 核桃种质资源研究[D]. 四川雅安:四川农业大学,2007.
- [6] COSTA T, JORGE N. Characterization and fatty acids profile of the oils from Amazon nuts and walnuts [J]. Nutr Food Sci, 2012, 42(4): 279-287.
- [7] TAPIA M I, SNCHEZ -MORGADO J R, GARCIA -PARRA J, et al. Comparative study of the nutritional and bioactive compounds content of four walnut (*Juglans regia* L.) cultivars [J]. J Food Compost Anal, 2013, 31(2): 232-237.
- [8] 李润贞,刘玉环,周厚德,等. 光皮树油氧化稳定性的研究[J]. 食品科学, 2009, 30(21): 87-89.
- [9] 肖仁显. 山核桃油的提取工艺及其氧化稳定性研究[D]. 杭州:浙江大学, 2012.
- [10] 孙玉洁,祝华明,陈中海,等. 冷榨油茶籽油的脂肪酸组成及氧化稳定性研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(8): 42-45.
- [11] MAZINANI S, RAD A H E, KHANEGHAH A M. Determination and comparison the amount of tocopherolic and phenolic compounds and fatty acids profile in edible nuts (pistachio, almond and walnut) oil [J]. Adv Environm Biol, 2012, 6(5): 1610-1619.