

油脂安全

富勒烯[C60]作为油脂抗氧化剂的研究

许艳稚,徐志强,谷大海,荣华,贾俊静

(云南农业大学 动物科学技术学院,昆明 650000)

摘要:研究富勒烯[C60]对油脂的抗氧化效果。通过烘箱加热法研究富勒烯[C60]与叔丁基对苯二酚(TBHQ)、二丁基羟基甲苯(BHT)、没食子酸丙酯(PG)、 V_E 对橄榄油、文冠果油、亚麻籽油和猪油的过氧化值和防护因子PF20的影响并进行加热实验。结果表明,在亚麻籽油和文冠果油中的抗氧化效果为:TBHQ > 富勒烯[C60] > PG > BHT > V_E ;在橄榄油中的抗氧化效果为:富勒烯[C60] > TBHQ > PG > BHT > V_E ;在猪油中的抗氧化效果为:TBHQ > PG > BHT > 富勒烯[C60] > V_E 。在加热实验中,添加抗氧化剂的油脂均没有析出物且色值不发生变化。表明富勒烯[C60]在油脂中具有很好的抗氧化性能,可作为食品加工、生产与储存中油脂的抗氧化剂。

关键词:富勒烯[C60];抗氧化剂;油脂

中图分类号:TS202.3;TS225.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)02-0051-04

Study on fullerene [C60] as the oil antioxidant

XU Yanzhi, XU Zhiqiang, GU Dahai, RONG Hua, JIA Junjing

(College of Animal Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650000, China)

Abstract: The antioxidant effect of fullerene [C60] on oils was studied. The effects of fullerene [C60], *tert*-Butylhydroquinone (TBHQ), dibutyl hydroxyl toluene (BHT), propyl gallat (PG) and V_E on peroxide values and protective factor PF20 of olive oil, *Xanthoceras sorbifolia* Bunge. oil, flaxseed oil and lard oil were studied through oven heating method, and heating experiments were carried out. The results showed that TBHQ had the best antioxidant effect on flaxseed oil and *Xanthoceras sorbifolia* Bunge. oil, followed by fullerene [C60], PG, BHT and V_E . Fullerene [C60] had the best antioxidant effect on olive oil, followed by TBHQ, PG, BHT and V_E . TBHQ had the best antioxidant effect on lard oil, followed by PG, BHT, fullerene [C60] and V_E . In the heating experiments, there was no precipitate in the oils added with antioxidants and the color value did not change. Fullerene [C60] had good antioxidant property in oil, which could be used as oil antioxidant in food processing, production and storage.

Key words: fullerene [C60]; antioxidant; oil

油脂作为人类膳食的七大基础营养素之一,在生产、加工、储存和运输等过程中都可能因氧化而变质,进而影响到油脂或含油脂食品的口感、风味以及营养,甚至生成有碍健康的物质^[1]。油脂的酸败包括氧化酸败和水解酸败^[2-3],感官指标最敏感的表现是出现“哈味”,理化指标最主要表现为过氧化值、酸值和羰基值的升高^[4]。添加抗氧化剂成为油

脂及含油脂食品的一种既简单又有效的储存方法,抗氧化剂可通过延缓脂肪酸的自动氧化过程来提高油酸及其食品稳定性,延长保质期^[5]。随着人们生活水平的提高,食品安全受到人们的重视,对食品添加剂开始更加注重高效、低毒或无毒。目前,我国主要使用的抗氧化剂有TBHQ、PG、BHT、BHA等^[6],这些抗氧化剂因效果或安全方面有缺陷而在使用上受到限制,如BHA因被报道有致癌隐患被一些国家明令禁止使用^[7]。因而,许多食品科研人员一直致力于开发高功效、低毒或无毒的天然抗氧化剂。

富勒烯[C60]是于1985年发现的一种碳原子

收稿日期:2017-05-15;修回日期:2017-11-10

作者简介:许艳稚(1984),女,执业药师,研究方向为新材料应用开发(E-mail)522360032@qq.com。

通信作者:贾俊静,教授,博士(E-mail)859256370@qq.com。

簇,是石墨、金刚石的同素异形体,因形似足球,又名“足球烯”,其结构是由12个五边形、20个六边形组成的一个中空的32面体,是一个完美对称的分子^[8]。富勒烯[C60]独特的结构赋予了其特殊的物理化学特性,如其水溶性衍生物能够抑制艾滋病病毒的活性;可以延缓神经退行性疾病的恶化;可以吸收胃癌病人血液自由基^[9]。富勒烯[C60]还被誉为“单重态氧的发生器”,其通过光诱导产生单重态氧的效率近100%^[10]。富勒烯[C60]分子也是药物设计的理想载体,其含有30个C=C可根据需要接上不同的基团,被喻为药物设计中的“化学针插”^[11]。富勒烯[C60]极易与自由基发生反应,具有超强的自由基吸收能力,被喻为“吸收自由基的海绵”^[12],其抗氧化作用是通过与自由基结合而延缓氧化速度。

研究表明,富勒烯[C60]是安全的,人体服用富勒烯[C60]不仅没有副作用,而且具有抗氧化、预防衰老、预防神经退行性疾病作用^[13-16]。富勒烯[C60]是脂溶性的,不溶于水,而且使用方便,直接将其溶于成品油即可。目前,对富勒烯[C60]作为食品添加剂的研发较少,在药物载体、化妆品方面的研究较多。本文通过富勒烯[C60]与其他抗氧化剂进行对比,研究富勒烯[C60]在各类油脂中的抗氧化性,为食品添加剂——抗氧化剂提供新的选择。

1 材料与方法

1.1 试验材料

亚麻籽油,购自陕西关中油坊油脂有限公司;橄榄油,购自深圳市龙驰实业有限公司;文冠果油,购自辽宁文冠实业开发有限公司;猪油,自制;二丁基羟基甲苯(BHT),购自美国唐瑞斯食品物料公司;叔丁基对苯二酚(TBHQ),武汉万隆科技发展有限公司赠送;富勒烯[C60],购自厦门福纳新材料科技有限公司; V_E ,武汉万隆科技发展有限公司赠送;没食子酸丙酯(PG),西安大丰收生物科技有限公司赠送;重铬酸钾、异丙醇、冰醋酸、硫代硫酸钠、硫酸、可溶性淀粉、碘化钾,均为分析纯。

DHP-9088B数显电热恒温培养箱,Ex125D2H电子天平,酸式滴定管,WSL-2罗维朋比色计,电炉,温度计。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备及取样

精确称取一定量的TBHQ、BHT、PG、 V_E 、富勒烯[C60]分别按照0.02%的比例添加到100g油脂中(猪油需在液体状态下添加),充分搅拌后,与空白对照样一并置于(63±1)℃恒温培养箱中进行强制氧化,定时取样测定各时间段过氧化值。加入抗氧

化剂后取各油样进行加热试验,评估有无析出物及色值变化。每个样品做3个平行。

根据过氧化值-时间曲线得到油样的过氧化值达到20 meq/kg所需时间 T_{20} ;防护因子 PF_{20} 为添加抗氧化剂油样的过氧化值达到20 meq/kg所需时间与空白油样的过氧化值达到20 meq/kg所需时间的比值,用来衡量各抗氧化剂的抗氧化效果。

1.2.2 检测方法

根据GB/T 5538—2005进行油脂过氧化值测定;根据GB/T 5531—2008进行油脂加热试验。

2 结果与讨论

2.1 富勒烯[C60]、BHT、TBHQ、 V_E 、PG对橄榄油抗氧化性的影响

各抗氧化剂对橄榄油过氧化值的影响见图1,各抗氧化剂对橄榄油 T_{20} 、 PF_{20} 的影响见表1。

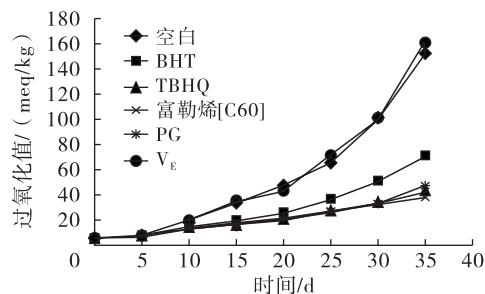


图1 各抗氧化剂对橄榄油过氧化值的影响

表1 各抗氧化剂对橄榄油 T_{20} 、 PF_{20} 的影响

抗氧化剂	T_{20}/h	PF_{20}
空白	212	-
TBHQ	476	2.25
富勒烯[C60]	504	2.38
BHT	365	1.72
PG	449	2.12
V_E	210	0.99

从图1和表1可以看出,富勒烯[C60]对橄榄油具有很强的抗氧化性,可以很好地稳定油脂,延长其保质期。与TBHQ、BHT、PG、 V_E 相比,富勒烯[C60]抗氧化性能与TBHQ相当。根据 PF_{20} 值,可以得到各抗氧化剂在橄榄油中的抗氧化效果为富勒烯[C60] > TBHQ > PG > BHT > V_E 。加热试验结果显示空白与添加抗氧化剂的各油样加热后无析出物,色值不变,富勒烯[C60]溶于油脂会使油脂呈宝石红但不会改变味道,油脂透明清亮,相对于普通的黄色油脂更具有吸引力,且氧化及加热后颜色不会发生变化。

2.2 富勒烯[C60]、BHT、TBHQ、 V_E 、PG对亚麻籽油抗氧化性的影响

各抗氧化剂对亚麻籽油过氧化值的影响见图2,各抗氧化剂对亚麻籽油 T_{20} 、 PF_{20} 的影响见表2。

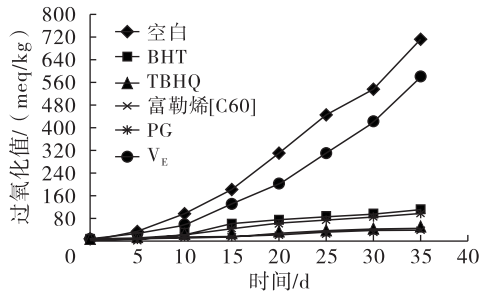


图2 各抗氧化剂对亚麻籽油过氧化值的影响

表2 各抗氧化剂对亚麻籽油 $T20$ 、 $PF20$ 的影响

抗氧化剂	$T20/h$	$PF20$
空白	77	-
TBHQ	432	5.61
BHT	259	3.36
富勒烯[C60]	408	5.30
PG	312	4.05
V_E	82	1.06

从图2和表2可以看出,添加富勒烯[C60]和TBHQ的亚麻籽油过氧化值远低于空白,添加PG和BHT的亚麻籽油过氧化值略高于添加TBHQ和富勒烯[C60]的,但远低于空白,10 d时开始增长迅速; V_E 对亚麻籽油抗氧化效果不太明显。根据 $PF20$ 值,可以得到各抗氧化剂在亚麻籽油中的抗氧化效果为TBHQ > 富勒烯[C60] > PG > BHT > V_E 。加热试验结果显示,空白与添加抗氧化剂的各油样加热后无析出物,色值不变,富勒烯[C60]溶于油脂中颜色为宝石红。

2.3 富勒烯[C60]、BHT、TBHQ、 V_E 、PG对文冠果油抗氧化性的影响

各抗氧化剂对文冠果油过氧化值的影响见图3,各抗氧化剂对文冠果油 $T20$ 、 $PF20$ 的影响见表3。

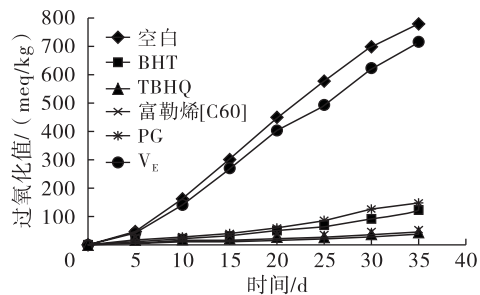


图3 各抗氧化剂对文冠果油过氧化值的影响

从图3和表3可以看出,不添加抗氧化剂的文冠果油,5 d时过氧化值已大于20 meq/kg,油脂开始酸败变质。添加TBHQ和富勒烯[C60]的油样过氧化值增加速度缓慢;添加PG和BHT的文冠果油过氧化值明显高于添加TBHQ和富勒烯[C60]的; V_E 对文冠果油的抗氧化效果不太明显。根据 $PF20$ 值,可以得到各抗氧化剂在文冠果油中的抗氧

化效果为TBHQ > 富勒烯[C60] > PG > BHT > V_E 。加热试验结果显示,空白与添加抗氧化剂的各油样加热后无析出物,色值不变,富勒烯[C60]溶于油脂中颜色为宝石红。

表3 各抗氧化剂对文冠果油 $T20$ 、 $PF20$ 的影响

抗氧化剂	$T20/h$	$PF20$
空白	63	-
TBHQ	495	7.86
PG	228	3.62
富勒烯[C60]	480	7.62
BHT	223	3.54
V_E	65	1.03

2.4 富勒烯[C60]、BHT、TBHQ、 V_E 、PG对猪油抗氧化性的影响

各抗氧化剂对猪油过氧化值的影响见图4,各抗氧化剂对猪油 $T20$ 、 $PF20$ 的影响见表4。

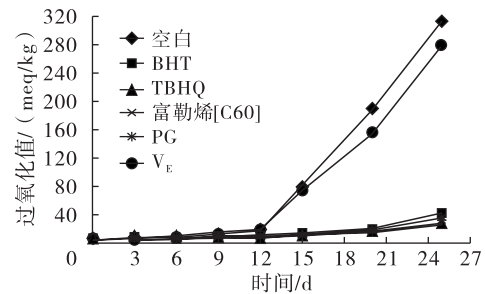


图4 各抗氧化剂对猪油过氧化值的影响

表4 各抗氧化剂对猪油 $T20$ 、 $PF20$ 的影响

抗氧化剂	$T20/h$	$PF20$
空白	312	-
TBHQ	552	1.77
PG	495	1.59
富勒烯[C60]	469	1.50
BHT	483	1.55
V_E	318	1.02

从图4和表4可以看出,在烘箱加速氧化试验中,不添加抗氧化剂的猪油空白对照组和添加 V_E 的试验组,在12 d时过氧化值开始迅速增长,进入对数期变化,油脂开始变质。添加TBHQ的油样过氧化值增加速度缓慢,20 d时过氧化值依然低于20 meq/kg;添加PG、BHT和富勒烯[C60]的猪油过氧化值在20 d后与添加TBHQ的油样产生差异,25 d时开始出现显著差异。根据 $PF20$ 值,可以得到各抗氧化剂在猪油中的抗氧化效果为TBHQ > PG > BHT > 富勒烯[C60] > V_E 。加热试验结果显示,空白油样加热后出现絮状沉淀,红色值增加2,添加抗氧化剂的各油样加热后无析出物,色值不变,富勒烯[C60]溶于油脂中颜色为宝石红。

3 结论

对橄榄油、亚麻籽油、文冠果油和猪油的烘箱加速氧化试验结果表明,富勒烯[C60]在植物油中的抗氧化性能与TBHQ相当;在动物油中的抗氧化性能与BHT相当。在加热试验中,未发现其导致析出物出现的可能,且耐热稳定,色值保持不变,但其会改变油体颜色,虽然不会影响油品质量,但在对色泽有严格要求的油品中添加会有一定障碍,有待于进一步研究。富勒烯[C60]在延长油脂的保质期方面具有很好的效果,且其安全无毒,可对人体具有一定的保健作用,其溶于油脂及“自由基海绵”的吸收特性可以开发作为油脂抗氧化剂进行研发推广。

参考文献:

- [1] 凌关庭,唐述潮,陶民强. 食品添加剂手册[M]. 北京:化学工业出版社,2003:766-770.
- [2] 丛玲美. 茶油品质控制过程中主要质量指标变化规律的研究[D]. 北京:中国林业科学研究院,2007.
- [3] 孙丽芹,董新伟,刘玉鹏. 脂类自动氧化机理[J]. 中国油脂,1998,23(5):56-57.
- [4] 刘一军,俞晔. 进口油脂游离脂肪酸产生及影响测定因素分析[J]. 粮食与油脂,2001(12):43.
- [5] 郝利平,夏延斌,陈永泉,等. 食品添加剂[M]. 北京:中国农业大学出版社,2005:15-23.
- [6] 李新明,乐国伟,施用晖. 麦麸膳食纤维的提取和油脂氧化的研究[J]. 食品工业,2006(3):3-5.
- [7] 祝水兰,冯健雄,雷颂,等. 花生制品中抗氧化剂的应用现状及发展趋势[J]. 食品研究与开发,2010,31(11):209-212.
- [8] KROTO H W, HEATH J R, OBLEN S C, et al. C60: buckminsterfullerene[J]. Nature,1985,318:162-163.
- [9] 孙涛,巢骏,周冬香,等. C60及其衍生物生物活性研究进展[J]. 安徽农业科学,2009,37(11):4846-4847,4850.
- [10] 丁焰,康旭. C60化学的研究概况[J]. 化学世界,2003,44(9):500-502.
- [11] EHRICH M, VAN TASSELL R, IL Y, et al. Fullerene antioxidants decrease organophosphate induced acetylcholinesterase inhibition in vitro[J]. Toxicol Vitro, 2011, 25(1):301-307.
- [12] TONG J, ZIMMERMAN M C, LI S M, et al. Neuronal uptake and intracellular superoxide scavenging of a fullerene (C60) - poly (2 - oxazoline) nanoformulation [J]. Biomaterials,2011,32(14):3654-3665.
- [13] TAKAHASHI M, KATO H, DOI Y, et al. Sub - acute oral toxicity study with fullerene C60 in rats[J]. J Toxicol Sci, 2012, 37: 353.
- [14] MOR T, TAKADA H, ITO S, et al. Preclinical studies on safety of fullerene upon acute oral administration and evaluation for no mutagenesis [J]. Toxicology, 2006, 225(1):48-54.
- [15] BOBYLEVA G, MARSAGISHVILI L G, PODLUBNAYA Z A, et al. Fluorescence analysis of the action of soluble derivatives of fullerene C60 on amyloid fibrils of the brain peptide A β (1-42)[J]. Biophysics, 2010, 55(5): 699-702.
- [16] MARSAGISHVILI L G, BOBYLEVA G, SHPAGINA M D, et al. Effect of fullerenes C60 on the X - protein amyloids [J]. Biofizika,2009, 54(2):202-205.
- (上接第40页)
- [2] 张晓慧. 甘露醇辛酸二酯的酶法合成及应用[D]. 江苏无锡:江南大学,2016.
- [3] 赵佳. 有机相脂肪酶催化合成麦芽糖月桂酸二酯的研究[D]. 江苏无锡:江南大学,2009.
- [4] 王洁,曾茂茂,何志勇,等. 麦芽糖醇脂肪酸单酯表面性质的研究[J]. 食品工业科技,2013,34(11):65-68.
- [5] 张灏,鞠兴荣,彭冬酶. 麦芽糖醇硬脂酸酯的合成研究[J]. 食品科学,2007,28(3):163-165.
- [6] 寇秀芬,徐家立. 酶法合成糖及糖醇酯[J]. 微生物学报,2000,40(2):193-197.
- [7] 张希. 中链脂肪酸糖单酯的酶法合成以及理化性质和抑菌活性研究[D]. 杭州:浙江大学,2014.
- [8] 陈薇,莫恩青,梁晶. 蔗糖聚酯的合成及分离研究[J]. 中小企业科技,2007(2):50-51.
- [9] SAR A, BIER A, LAF Ö, et al. Galactitol hexa stearate and galactitol hexa palmitate as novel solid - liquid phase change materials for thermal energy storage [J]. Sol Energy, 2011, 85(9): 2061-2071.
- [10] KONTIOKARI T, UHARI M, KOSKELA M. Effect of xylitol on growth of nasopharyngeal bacteria in vitro [J]. Antimicrob Agents Ch, 1995, 39(8): 1820-1823.
- [11] TRAHAN L, BAREIL M, GAUTHIER L, et al. Transport and phosphorylation of xylitol by a fructose phosphotransferase system in *Streptococcus* mutants [J]. Caries Res, 1985, 19(1): 53-63.
- [12] KABARA J, SWIECZKOWSKI D M, CONLEY A J, et al. Fatty acids and derivatives as antimicrobial agents [J]. Antimicrob Agents Ch, 1972, 2(1): 23-28.
- [13] 任娜娜,赵晨伟,唐年初. 木糖醇月桂酸单酯的酶法制备工艺研究[J]. 中国油脂,2017,42(10):39-42.
- [14] 冯广莉,李晓凤,张奔,等. 混合溶剂中酶法催化合成木糖酯及其结构鉴定研究[J]. 现代食品科技,2013(6):1222-1226.
- [15] 王吟佼. 甘露糖月桂酸酯的酶法合成及其性质研究[D]. 江苏无锡:江南大学,2008.
- [16] 宋志超. 可聚合聚氨酯型表面活性剂的制备及性能研究[D]. 山东青岛:中国海洋大学,2006.