

油脂安全

磷钨杂多酸催化芝麻林素提高冷榨芝麻油的氧化稳定性

王楠楠¹, 李晓栋², 汪学德¹

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 郑州市食品药品检验所, 郑州 450000)

摘要:采用向冷榨芝麻油中添加芝麻酚纯品的方式验证芝麻酚的抗氧化活性;采用磷钨杂多酸(HPW)催化冷榨芝麻油中的芝麻林素分解生成芝麻酚和芝麻素酚,探索 HPW 添加量、反应温度、反应时间对酸催化实验的影响,从而提高冷榨芝麻油的氧化稳定性。结果表明:一定含量的纯品芝麻酚可以有效提高冷榨芝麻油的氧化稳定性,当芝麻酚的添加量达到 100 mg/100 g 时,冷榨芝麻油的氧化诱导时间(OSI)从原来的 4.20 h 延长到 6.62 h;在 HPW 添加量 0.8%、反应温度 80℃、反应时间 120 min 条件下,芝麻林素完全分解转化,冷榨芝麻油的 OSI 为 9.32 h;经过酸催化处理的冷榨芝麻油酸值、过氧化值、皂化值均有不同程度的上升,色泽变浅,但变化范围不大,均在国标一级芝麻油的标准范围之内,并未对冷榨芝麻油的品质造成较大的影响。

关键词:冷榨芝麻油;酸催化;芝麻酚;芝麻林素;货架期

中图分类号:TS225;TS221

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)05-0079-05

Improvement of oxidative stability of cold pressed sesame oil through sesamol catalyzed by phosphotungstic - heteropoly acid

WANG Nannan¹, LI Xiaodong², WANG Xuede¹

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. Zhengzhou City Institute for Food and Drug Control, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Antioxidant activity of sesamol was verified by adding pure sesamol in cold pressed sesame oil. The sesamol was decomposed into sesamol and sesaminol catalyzed by phosphotungstic - heteropoly (HPW). The effects of dosage of HPW, reaction temperature and reaction time on acid catalysis experiment were investigated to improve the oxidative stability of cold pressed sesame oil. The results showed that a certain content of pure sesamol could improve the oxidative stability of cold pressed sesame oil effectively. The oxidation time (OSI) extended from 4.20 h to 6.62 h when adding 100 mg/100 g sesamol. Under the conditions of dosage of HPW 0.8%, reaction temperature 80℃ and reaction time 120 min, sesamol transformed completely, and the OSI of cold pressed sesame oil was 9.32 h. The acid value, peroxide value and saponification value of cold pressed sesame oil catalyzed by HPW increased in different degrees and the color decreased, but the scopes of the changes were small. The indexes were within the first grade sesame oil of national standard. There was not a great effect on quality of cold pressed sesame oil.

Key words: cold - pressed sesame oil; acid catalysis; sesamol; sesamol; shelf life

冷榨芝麻油是指芝麻在制油过程中不经过高温

炒籽,直接压榨制得的一种新型植物油,具有色泽浅、气味清香、多环芳烃含量低等特点,满足人类对健康绿色烹饪食用芝麻油的要求^[1-2]。但冷榨芝麻油氧化稳定性较差,货架期短,这一缺点在某些程度上限制了冷榨芝麻油的发展^[3]。有研究表明,芝麻油中含有的芝麻林素在加热^[4]或酸性^[5]条件下不稳定,易分解生成芝麻酚和芝麻素酚,酚类物质含有的酚羟基可以与酯自由基反应,阻断自由基链反应,

收稿日期:2017-08-06;修回日期:2018-01-20

基金项目:现代农业产业技术体系建设项目(CARS15-1-10);公益(农业)行业专项(201303072-2)

作者简介:王楠楠(1990),女,硕士研究生,研究方向为粮食、油脂与植物蛋白(E-mail)13213163031@163.com。

通信作者:汪学德,教授,博士生导师(E-mail)wangxuede1962@126.com。

从而提高油脂的氧化稳定性。经过前期实验研究发现,磷钨杂多酸(HPW)是一种绿色高效的固体杂多酸,售价低,催化效率高,可有效催化芝麻林素分解,生成芝麻酚和芝麻素酚,且其毒性低,半致死剂量为3 300 mg/kg,易溶于水,不易溶于油脂体系,通过离心基本上可完全除去^[6-8]。本实验选用HPW对冷榨芝麻油中的芝麻林素进行酸催化生成芝麻酚和芝麻素酚以提高冷榨芝麻油的氧化稳定性。因无芝麻素酚纯品,无法对其进行定量分析,故在本实验过程中主要探究芝麻酚含量对冷榨芝麻油的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

冷榨芝麻油及热榨芝麻油,实验室自制;芝麻酚纯品、芝麻林素纯品,购于上海源叶生物科技有限公司。

甲醇(色谱纯),购自美国VBS公司,其他试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

AL204分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;Waters2695高效液相色谱仪,美国Waters公司;Rancimat743氧化酸败仪,瑞士万通公司;DHG9146A电热鼓风干燥箱,上海精宏实验仪器有限公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司。

1.2 实验方法

1.2.1 冷榨和热榨芝麻油制备

冷榨芝麻油:取一定量芝麻,经纱布包裹后放入液压压榨机榨膛中,选取压榨压力40~50 MPa,压榨温度低于60℃,压榨时间30 min,压榨后芝麻油经离心后备用。

热榨芝麻油:取一定量芝麻,经高温炒籽(180℃,30 min),扬烟两次后纱布包裹放入压榨机榨膛中,选取压榨压力40~50 MPa,压榨温度不低于180℃,压榨时间30 min,压榨后芝麻油经离心后备用。

1.2.2 芝麻酚纯品对冷榨芝麻油氧化稳定性的影响

向冷榨芝麻油中分别添加10、20、40、60、100 mg/100 g的芝麻酚纯品,在120℃下测定冷榨芝麻油氧化诱导时间,测定条件:空气流速设定为20 L/h,电导率范围0~500 μS/cm。

1.2.3 HPLC测定芝麻林素和芝麻酚含量

样品处理参照文献^[9],以甲醇作为提取液,从芝麻油中提取芝麻林素和芝麻酚,经0.45 μm微滤膜过滤后进行高效液相色谱分析。

色谱条件为:Sunfire C18色谱柱(250 mm × 4.6 mm,5 μm);柱温30℃;流动相为V(水):V(甲醇)=30:70;流速0.8 mL/min;紫外检测器,芝麻林素检测波长为287 nm,芝麻酚检测波长为293 nm;进样量10 μL。

1.2.4 HPW催化芝麻林素分解生成芝麻酚及芝麻素酚对冷榨芝麻油氧化稳定性的影响

称取一定量冷榨芝麻油,向其中添加HPW,在一定温度下,磁力搅拌一定时间,离心、抽滤,得到HPW催化的冷榨芝麻油,测定其芝麻酚含量和OSI,分析氧化稳定性,以HPW添加量、反应温度、反应时间为单因素,设计单因素实验,优化出最佳反应条件。

1.2.5 酸催化油样中HPW含量测定

称取适量的HPW样品,使用蒸馏水配制成3.3 mg/mL HPW溶液,依次移取0.5、1、2、4、6、8 mL于10 mL容量瓶中,添加0.1 g抗坏血酸后定容,超声,在480 nm条件下测定吸光度,以HPW质量浓度(X)为横坐标,吸光度(Y)为纵坐标绘制标准曲线,得到的标准曲线方程为 $Y = 0.1252X - 0.0197$ ($R^2 = 0.998$)。

称取20.0 g酸催化油样,经离心后水洗,收集水洗液定容至25 mL容量瓶,取10.0 mL该水洗液加入0.1 g抗坏血酸,测定吸光值,代入标准曲线方程中,计算HPW含量。

1.2.6 数据处理

采用Excel 2016及Origin 8.0处理实验数据。

2 结果与讨论

2.1 芝麻酚纯品对冷榨芝麻油氧化稳定性的影响

研究表明,芝麻林素的抗氧化活性并不是很高,但芝麻林素在高温强酸条件下会分解生成芝麻酚,芝麻酚含有的酚羟基可以与酯自由基反应,阻断自由基链反应,除此之外,芝麻酚与生育酚也具有一定的协同作用^[10]。为了验证芝麻酚含量对芝麻油氧化稳定性的影响,在本实验中,按1.2.2向冷榨芝麻油中添加不同量的芝麻酚纯品,然后在120℃下测定冷榨芝麻油的OSI,结果如图1所示。

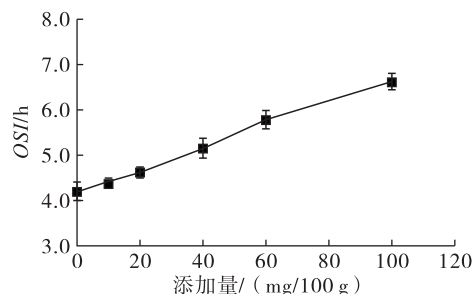


图1 芝麻酚添加量对冷榨芝麻油OSI影响

由图1可知,随着芝麻酚添加量的增大,冷榨芝麻油的氧化诱导时间也不断增大,两者之间呈正相关。芝麻酚的添加量达到100 mg/100 g时,冷榨芝麻油的氧化诱导时间为6.62 h,是未添加芝麻酚纯品的冷榨芝麻油(*OSI*为4.20 h)的1.58倍。由此可知,向冷榨芝麻油中添加一定量的芝麻酚纯品可以有效提高冷榨芝麻油的氧化稳定性。

2.2 HPW催化对冷榨芝麻油的芝麻酚含量及氧化稳定性的影响

目前,市面上常见的芝麻酚纯品基本上是人工合成的,洋茉莉醛经过氧化、水解、酸化后能够得到芝麻酚,其纯度可达98%^[11],但其售价较高,向冷榨芝麻油中添加人工合成的芝麻酚,会加大冷榨芝麻油的生产成本,不利于冷榨芝麻油行业的发展。有研究表明,芝麻林素在酸性条件下易发生傅克-烷基化反应和分解反应,生成芝麻酚^[12-13]。在本实验中,采用固体HPW催化冷榨芝麻油中的芝麻林素分解生成芝麻酚,以此来提高冷榨芝麻油的氧化稳定性。

2.2.1 HPW添加量的影响

按1.2.4向冷榨芝麻油中添加一定量的HPW(以冷榨芝麻油质量计),在60℃下,催化反应1 h,芝麻林素含量的变化和催化反应后冷榨芝麻油的*OSI*见图2,芝麻油中芝麻酚的含量变化见图3。

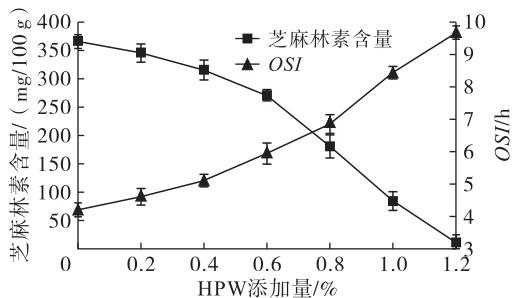


图2 HPW添加量对冷榨芝麻油*OSI*及芝麻林素含量的影响

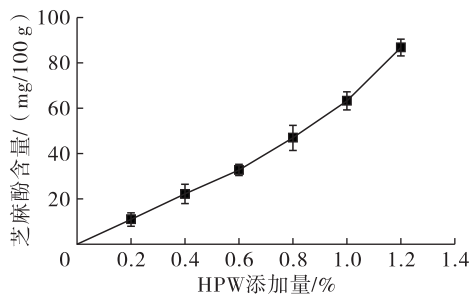


图3 HPW添加量对冷榨芝麻油中芝麻酚含量的影响

由图2可知,随着HPW添加量的增大,冷榨芝麻油中芝麻林素的含量急剧下降,特别是HPW添加量在0.6%~1.0%之间时,芝麻林素含量下降速

率最快,从271.01 mg/100 g下降到84.58 mg/100 g。当HPW添加量达到1.2%时,芝麻林素基本上被完全催化分解。由图2、图3可知,随着芝麻林素含量的下降,芝麻酚含量和冷榨芝麻油的*OSI*在不断上升。其中芝麻酚含量从未检测到86.64 mg/100 g;冷榨芝麻油的*OSI*也从4.20 h延长到9.74 h,是未经过处理的冷榨芝麻油的2.32倍。由2.1可知,当冷榨芝麻油中纯品芝麻酚的添加量达到100 mg/100 g时,冷榨芝麻油的*OSI*为6.62 h,远低于9.74 h,这表明HPW催化芝麻林素分解的过程中生成的芝麻酚也可以有效提高冷榨芝麻油的氧化稳定性。经过酸催化处理后,冷榨芝麻油的氧化稳定性得到了极大地改善。

在实验过程中,发现HPW会对油脂本身的色泽产生影响,随着HPW添加量的增大,冷榨芝麻油的色泽会逐渐变浅。因此,在尽量不改变油脂本身色泽及不影响HPW催化芝麻林素生成大量芝麻酚的前提下,应尽可能减少HPW的添加量。当HPW添加量为0.8%时,芝麻林素的分解率已达到50%,冷榨芝麻油的*OSI*延长到6.85 h。故在探究反应温度及反应时间对芝麻林素酸催化分解生成芝麻酚的影响时,选定HPW添加量为0.8%。

2.2.2 反应温度的影响

温度是影响化学反应速率的主要因素之一,随着温度的升高,反应中的活化分子的含量会逐渐增加,分子的有效碰撞频率也会增加,化学反应速率加快^[14]。HPW添加量0.8%,在20、40、60、80℃条件下分别反应1 h,芝麻林素含量的变化及酸催化处理后冷榨芝麻油*OSI*的变化见图4,反应温度对冷榨芝麻油中芝麻酚含量的影响见图5。

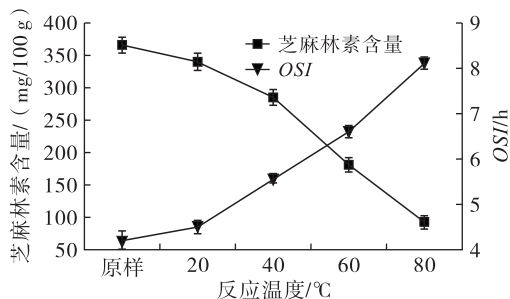


图4 反应温度对冷榨芝麻油*OSI*及芝麻林素含量的影响

由图4、图5可知,当反应温度为20℃时,芝麻林素的转化量极少,仅转化6.9%,芝麻酚的含量为6.78 mg/100 g,冷榨芝麻油的*OSI*从原来的4.2 h仅延长到4.5 h;随着反应温度的升高,冷榨芝麻油中芝麻林素的含量逐渐降低,芝麻酚的含量及冷榨芝麻油的*OSI*逐渐增加。当反应温度上升到80℃

时,芝麻林素的转化率达到 74.32%,芝麻酚的含量为 64.32 mg/100 g,冷榨芝麻油的 *OSI* 延长到 8.07 h。反应温度为 80 °C 时,冷榨芝麻油的色泽并未发生明显变化,芝麻林素的转化率达到 74.32%,故在探究反应时间对 HPW 催化芝麻林素转化为芝麻酚的影响时,选择的反应温度为 80 °C。

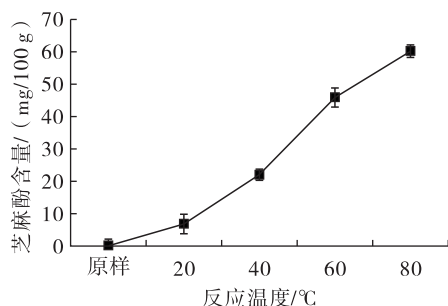


图5 反应温度对冷榨芝麻油中芝麻酚含量的影响

2.2.3 反应时间的影响

在反应温度 80 °C、HPW 添加量 0.8% 条件下,测得不同反应时间下芝麻林素含量及冷榨芝麻油的 *OSI* 值,比较不同反应时间对芝麻林素含量及冷榨芝麻油 *OSI* 的影响,结果见图 6。

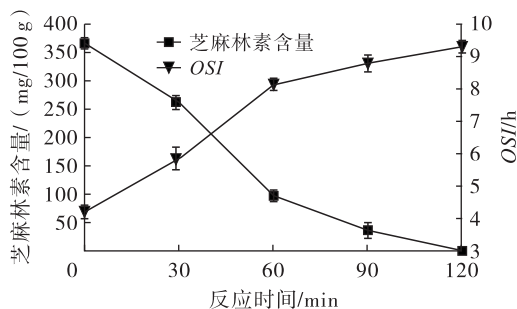


图6 反应时间对冷榨芝麻油 *OSI* 及芝麻林素含量的影响

表1 酸催化前后冷榨芝麻油的理化指标

油样	酸值(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)	皂化值(KOH)/(mg/g)	色泽
冷榨芝麻油	0.85 ± 0.04	2.18 ± 0.08	188.93 ± 2.77	黄 31.6 红 0.5
酸催化冷榨芝麻油	0.99 ± 0.07	2.57 ± 0.11	191.45 ± 2.13	黄 22.8 红 0.4

由表 1 可知,经过酸催化处理后,冷榨芝麻油的酸值、过氧化值、皂化值均有不同程度的上升,色泽变浅,但变化范围不大,均在国标一级芝麻油的标准范围之内,因此 HPW 催化并未对冷榨芝麻油的品质造成很大影响。

由表 3 可知,酸催化冷榨芝麻油的货架期为 13 765.75 h,比未经处理的冷榨芝麻油提高 75.3%,但与热榨芝麻油的货架期 20 183.66 h 相比,其氧化稳定性还是较弱,这可能与芝麻炒籽过程中,由于高温作用,芝麻中含有的氨基化合物与还原糖发生美拉德反应所致^[15]。Wagner 等^[16]的研究表明,美拉德反应产物会与天然抗氧化剂产生协同作用,提高

由图 6 可知,随着反应时间的延长,冷榨芝麻油中芝麻林素的含量逐渐下降,*OSI* 逐渐延长。其中,在反应时间 30 ~ 60 min 时,芝麻林素含量下降最快,从 265.42 mg/100 g 降到 112.34 mg/100 g;当反应时间达到 90 min 时,已有超过 90% 的芝麻林素转化为其他物质;到 120 min 时,采用 HPLC 已无法检测到芝麻林素,这表明,在 90 ~ 120 min 的某一时刻,芝麻林素在 HPW 的作用下已全部转化。芝麻林素完全转化后,测得的冷榨芝麻油的 *OSI* 为 9.32 h,是未处理冷榨芝麻油的 *OSI* 的 2.22 倍。为了使芝麻林素在 HPW 作用下完全转化,选择反应时间 120 min,此时,冷榨芝麻油的色泽仅发生轻微变化,并未造成很大影响。

综上所述,冷榨芝麻油中的芝麻林素在 HPW 的作用下完全分解,可以有效提高芝麻油的氧化稳定性。芝麻林素经 HPW 酸催化的最佳条件为 HPW 添加量 0.8%、反应温度 80 °C、反应时间 120 min,在此条件下,芝麻林素完全分解转化,冷榨芝麻油的 *OSI* 延长到 9.32 h。

2.3 酸催化处理前后冷榨芝麻油理化指标及货架期的对比分析

在 HPW 添加量 0.8%、反应温度 80 °C、反应时间 120 min 的条件下处理冷榨芝麻油,然后测定酸催化处理前后冷榨芝麻油的理化指标,结果见表 1。同时测定不同温度下的 *OSI*,并与热榨芝麻油进行对比,结果见表 2。根据不同温度条件下测定的油样的 *OSI*,通过拟合推算出各个油样的货架期,结果见表 3。

油样的氧化稳定性。也有研究表明,某些美拉德反应产物在亚油酸中的抗氧化能力甚至超过 BHA^[17]。

表2 不同温度下热榨、冷榨芝麻油及酸催化冷榨芝麻油的 *OSI*

温度/°C	<i>OSI</i> /h		
	热榨芝麻油	冷榨芝麻油	酸催化冷榨芝麻油
100	59.43 ± 0.98	20.56 ± 0.78	42.02 ± 0.67
110	20.75 ± 0.78	9.24 ± 0.22	19.51 ± 0.52
120	13.24 ± 0.42	4.20 ± 0.09	9.32 ± 0.25
130	6.29 ± 0.57	2.01 ± 0.06	4.47 ± 0.31
140	2.93 ± 0.12	0.91 ± 0.03	2.13 ± 0.28
150	1.63 ± 0.09	0.51 ± 0.021	1.13 ± 0.18

表3 货架期预测的拟合方程、温度系数(T_{coeff})、货架期(OSI_{20})

油样	拟合方程	$T_{\text{coeff}}/10^{-2}$	OSI_{20}/h
热榨芝麻油	$\lg OSI = -0.0317T + 4.939, R^2 = 0.9986$	-3.17	20 183.66
冷榨芝麻油	$\lg OSI = -0.0326T + 4.5471, R^2 = 0.9981$	-3.26	7 854.16
酸催化冷榨芝麻油	$\lg OSI = -0.0316T + 4.7708, R^2 = 0.9993$	-3.16	13 765.75

2.4 酸催化油样中 HPW 含量测定

按 1.2.5 测定酸催化冷榨芝麻油的 HPW 残留量。结果表明,水洗液 HPW 的残留量极少,当检出限低于 165 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,仍未检出水洗液中有 HPW 残留;表明 HPW 催化芝麻林素转化为芝麻酚具有可行性,但因 HPW 不在 GB 2760—2014 内,不属于国标规定的任何一种食品添加剂或加工助剂,HPW 能否作为一种加工助剂在实际生产中应用还需做进一步的研究。

3 结论

实验结果表明,向冷榨芝麻油中添加芝麻酚纯品可以有效提高冷榨芝麻油的氧化稳定性;HPW 添加量、反应时间、反应温度均会对酸催化过程中芝麻林素的转化率产生影响,通过单因素实验可得,HPW 催化冷榨芝麻油中芝麻林素转化为芝麻酚和芝麻素酚的最佳工艺条件为:HPW 添加量 0.8%,反应温度 80 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 120 min。在最佳条件下,芝麻林素可以完全分解转化为芝麻酚和芝麻素酚,得到的酸催化冷榨芝麻油酸值、过氧化值、皂化值均在国标一级芝麻油范围内,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下的氧化诱导时间为 9.32 h,20 $^{\circ}\text{C}$ 的货架期为 13 765.75 h。

参考文献:

- [1] 王亚东,梁少华,彭乐,等. 芝麻冷榨制油调质工艺条件的响应面优化研究[J]. 中国油脂,2012,37(6):13-17.
- [2] 吴云静,张勋,宋国辉,等. 冷榨芝麻油酸法脱胶工艺[J]. 食品工业科技,2014,35(17):206-209.
- [3] 李晓栋,汪学德,王楠楠. 冷榨与热榨芝麻油品质及氧化稳定性差异分析[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2016,37(4):46-51.
- [4] YEN G C. Influence of seed roasting process on the changes in composition and quality of sesame (*Sesame indicum*) oil[J]. J Sci Food Agric, 1990, 50(4):563-570.
- [5] 李雪芳. 磷钨酸催化芝麻林素转化制备芝麻素酚的研究[D]. 郑州:河南农业大学,2014.
- [6] 董金辉,李臻,夏春谷. 环境友好催化氧化研究进展[J]. 化学进展,2005,17(1):96-110.
- [7] 旷春桃,于润存,刘慎,等. 活性炭负载磷钨酸催化合成香料苹果酯-B[J]. 食品研究与开发,2007,28(4):26-28.
- [8] 余春涛,王兴国,金青哲,等. 固载磷钨酸催化合成中碳链甘三酯的动力学和热力学研究[J]. 食品科学,2005,26(3):53-56.
- [9] 卢跃鹏,胡筱静,汪芳芳,等. 高效液相色谱法同时测定芝麻油中芝麻素和芝麻林素含量[J]. 食品科技,2013(5):297-299.
- [10] MAHENDRA K C, SINGH S A. Bioactive lignans from sesame (*Sesamum indicum* L.): evaluation of their antioxidant and antibacterial effects for food applications [J]. J Food Sci Technol, 2015, 52(5):2934-2941.
- [11] 单绍军,张红,何伟锋. 抗氧剂芝麻酚的合成新工艺[J]. 精细与专用化学品,2016,24(3):33-35.
- [12] 冯志勇,谷克仁. 芝麻中木脂素的组成、结构及其生理功能[J]. 中国油脂,2004,29(7):56-59.
- [13] FUKUDA Y, NAGATA M, OSAWA T, et al. Contribution of lignan analogues to antioxidative activity of refined unroasted sesame seed oil [J]. J Am Oil Chem Soc, 1986, 63(8):1027-1031.
- [14] 李宝增. 试述化学反应速率与温度的关系[J]. 化学教育,1992,13(4):49-51.
- [15] 赵赛茹,张丽霞,黄纪念,等. 焙炒时间对芝麻油风味及芝麻氨基酸含量的影响[J]. 中国粮油学报,2016,31(8):30-38.
- [16] WAGNER K H, DERKITS S, HERR M, et al. Antioxidative potential of melanoidins isolated from a roasted glucose-glycine model [J]. Food Chem, 2002, 78(3):375-382.
- [17] YAMAGUCHI T, IKI M. Activity of Maillard reaction products[J]. Agric Biol Chem, 1986,50:2893-2985.