

# 植物油中甾醇的高温稳定性研究

徐贵华<sup>1</sup>, 杨伟<sup>1</sup>, 李云波<sup>1</sup>, 李波<sup>1</sup>, 叶兴乾<sup>2</sup>

(1. 河南科技学院食品学院, 河南新乡 453003; 2. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310058)

**摘要:**研究了6种植物油(玉米油、甾醇强化玉米油、大豆油、花生油、葵花籽油、橄榄油)中甾醇在高温条件下的热稳定性。使用气相色谱-质谱联用技术检测了植物油中3种主要甾醇(菜油甾醇、豆甾醇、 $\beta$ -谷甾醇)含量,并测定了油脂酸值随加热时间的变化。结果表明:总甾醇含量最高的是甾醇强化玉米油,达到7.82 mg/g,橄榄油中甾醇含量最低,为0.63 mg/g, $\beta$ -谷甾醇在总甾醇中比例最高;高温加热(180℃)条件下,植物油中甾醇稳定性较强,但加热时间过长,仍会导致部分甾醇降解;加热过程中,植物油的酸值均呈上升趋势。因此,植物油中甾醇在高温条件下的降解应引起重视。

**关键词:**植物油;甾醇;高温稳定性;气相色谱-质谱

**中图分类号:**TS225.1;TQ646 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2018)08-0019-04

## Thermal stability of phytosterols in vegetable oils

XU Guihua<sup>1</sup>, YANG Wei<sup>1</sup>, LI Yunbo<sup>1</sup>, LI Bo<sup>1</sup>, YE Xingqian<sup>2</sup>

(1. Department of Food Science, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, Henan, China; 2. School of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

**Abstract:**The thermal stability of phytosterols in six kinds of vegetable oils were investigated, including corn oil, phytosterol enhanced corn oil, soybean oil, peanut oil, sunflower seed oil and olive oil. GC-MS was used to determine the contents of three major phytosterols (campesterol, stigmasterol and  $\beta$ -sitosterol), and the acid values of the vegetable oils were also measured. The results showed that phytosterol enhanced corn oil achieved the highest content of total phytosterols (7.82 mg/g), while olive oil had the lowest content (0.63 mg/g), and  $\beta$ -sitosterol content was the highest among the three phytosterols. Phytosterols in vegetable oils were relatively stable at high temperature (180℃). However, long time heating could still cause the degradation of phytosterols. The acid value of vegetable oils increased under heat treatment. Therefore, the thermal degradation of phytosterols in vegetable oils deserved more attention.

**Key words:**vegetable oil; phytosterol; thermal stability; GC-MS

甾醇是一类植物油中广泛存在的天然成分,常见的有 $\beta$ -谷甾醇、菜油甾醇、豆甾醇、菜籽甾醇等<sup>[1]</sup>。大量研究表明,成人每天摄入2~3 g甾醇可以显著降低人体血清胆固醇水平10%,而无任何毒副作用。在西方国家,人们的甾醇日常摄入量约

250 mg/d,来源主要是植物油、谷物、坚果、种子、水果、蔬菜等,因此需要通过甾醇强化食品来增加其摄入量<sup>[2-3]</sup>。我国于2010年批准植物甾醇为新资源食品,除了强化食用油外,还在很多其他食品中强化添加使用,如饮料、奶制品、调料等<sup>[4]</sup>。

在化学结构方面,甾醇是一类具有环戊烷多氢菲结构的相似的物质,甾醇分子在C5~C6之间存在双键,这些带有双键的甾醇在高温条件下很不稳定(也有少数甾醇没有C5~C6双键,其性质要稳定得多,如谷甾醇等,但在植物油中含量很少),可

收稿日期:2017-12-21;修回日期:2018-05-24

基金项目:国家自然科学基金青年基金(31201304);河南省高等学校青年骨干教师资助计划(2015GGJS-056)

作者简介:徐贵华(1977),男,副教授,博士,研究方向为食品氧化与抗氧化(E-mail)guihuaxu@hist.edu.cn。

会发生氧化与降解,生成的产物对机体有一定毒害作用<sup>[5]</sup>。

不同植物油中甾醇含量与组成比例不尽相同<sup>[1]</sup>。未经纯化的毛油中甾醇含量较高,可达到1%(玉米毛油),但经过脱色等精炼工艺过程后,植物油中的甾醇含量会显著减少<sup>[6]</sup>。因此,近年来开始有甾醇强化植物油上市,如甾醇强化玉米油,其甾醇含量可以达到10 000 mg/kg(即1%)。植物油在烹饪和加工中经常处于高温条件下(180℃或以上),一般通过测定过氧化值和酸值等来表明油脂的氧化酸败程度,但对其中的甾醇稳定性鲜有研究报道。

为了阐明植物油中甾醇的高温稳定性,本文以玉米油、甾醇强化玉米油、大豆油、花生油、葵花籽油、橄榄油6种常见植物油为对象,研究了高温加热条件下甾醇的稳定性,同时研究了油脂的酸值变化。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

$\beta$ -谷甾醇、菜油甾醇、豆甾醇、 $5\alpha$ -胆甾醇、三甲基硅烷基试剂(TMS),购自Sigma公司;6种植物油(玉米油、甾醇强化玉米油、大豆油、花生油、葵花籽油、橄榄油),购自超市,大豆油为溶剂浸出法制备,其他5种植物油为物理压榨法制备;橄榄油未添加抗氧化剂,大豆油添加抗氧化剂TBHQ,另外4种植物油添加生育酚为抗氧化剂。其他试剂为分析纯。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 植物油的高温处理

称取约50 g植物油于试管中,于180℃下加热0~24 h,分别在0、6、12、18、24 h取出部分样品,待其冷却,准确称取约40 mg样品用于甾醇含量的测定,称取2~3 g样品用于植物油酸值的测定。

#### 1.2.2 植物油酸值含量的测定

采用GB/T 5009.37—2003进行植物油酸值的测定。

#### 1.2.3 植物油中甾醇含量的测定

在40 mg植物油样品中加入80  $\mu$ g  $5\alpha$ -胆甾醇作为内标,再加入2 mol/L KOH无水乙醇溶液1 mL,于90℃下加热1 h进行皂化处理,冷却后,加入1 mL蒸馏水和2 mL正己烷,振荡混匀,在4 000 r/min下离心10 min,取出上清液,用氮气吹干,加入100  $\mu$ L三甲基硅烷基试剂及100  $\mu$ L吡啶于60℃下进行衍生化反应30 min,反应结束后用氮气吹干,然

后用0.5 mL正己烷溶解,过0.22  $\mu$ m有机滤膜后,取1  $\mu$ L进入GC-MS检测。

#### 1.2.4 气质联用条件

采用安捷伦7890A气质联用色谱仪对甾醇含量进行检测。

SACTM-5弹性石英毛细管柱(30 m  $\times$  0.25 mm, Supelco, Inc., Bellefonte, PA, USA),氮气流速为1.5 mL/min,柱温以30℃/min的速度从80℃升至270℃,然后保持22 min,进样口温度和检测器温度均保持在280℃。

菜油甾醇的定性离子为:343,382,472;豆甾醇的定性离子为:355,394,484; $\beta$ -谷甾醇的定性离子为:357,396,486。

#### 1.2.5 定性和定量分析

甾醇的定性方法采用保留时间、标准品比对和质谱库检索方法。定量分析采用内标法,依据总离子流图峰面积进行计算。所有样品均做3次平行,测定结果以“均值 $\pm$ 标准差”表示,显著性差异( $p < 0.05$ )用不同字母表示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 植物油中甾醇的组成

对6种植物油中甾醇组成及含量进行了分析,结果如表1所示。

从表1可知, $\beta$ -谷甾醇是主要甾醇,其次为菜油甾醇,含量最少的是豆甾醇,在橄榄油中仅检出 $\beta$ -谷甾醇。杨春英等<sup>[7]</sup>用气质联用法测定了14种食用植物油中的4种植物甾醇,分别是菜籽甾醇、菜油甾醇、豆甾醇、 $\beta$ -谷甾醇,但菜籽甾醇只在少数植物油中极少量存在,另外3种甾醇与本文一致,其所报道的花生油、大豆油、橄榄油、葵花籽油、玉米油大部分结果与本文结果相近。Hassanien<sup>[1]</sup>检测了4种食用油中菜油甾醇、豆甾醇、 $\beta$ -谷甾醇、二氢菜油甾醇、二氢谷甾醇(后两种为菜油甾醇和谷甾醇的饱和形式,性质很稳定,但在植物油中含量很少),其中玉米油与葵花籽油的检测结果与本文相一致。

由表1可知,植物油中甾醇的组成有一定的差异,总甾醇含量最高的是甾醇强化玉米油,达到7.82 mg/g,其次为玉米油,总甾醇含量达到5.96 mg/g,橄榄油中总甾醇含量最低,为0.63 mg/g。玉米油中富含甾醇,经过强化添加后增加超过30%,因此对人们膳食中增加甾醇摄入是有帮助的。本文所检测的6种植物油中都是以 $\beta$ -谷甾醇含量为最高,但菜油甾醇和豆甾醇也占一定比例,以大豆油中

菜油甾醇和豆甾醇所占比例最高(接近总甾醇的 40%),与文献[1]基本一致。

表1 高温处理对植物油中甾醇含量的影响

植物油	甾醇	甾醇含量/(mg/g)				
		0 h	6 h	12 h	18 h	24 h
橄榄油	菜油甾醇	-	-	-	-	-
	豆甾醇	-	-	-	-	-
	$\beta$ -谷甾醇	0.63 ± 0.09	0.61 ± 0.04	0.63 ± 0.04	0.49 ± 0.04	0.48 ± 0.05
	总甾醇	0.63 ± 0.09a	0.61 ± 0.04a	0.63 ± 0.04a	0.49 ± 0.04b	0.48 ± 0.05b
玉米油	菜油甾醇	1.31 ± 0.01	1.33 ± 0.04	1.14 ± 0.13	1.18 ± 0.00	1.12 ± 0.12
	豆甾醇	0.34 ± 0.00	0.35 ± 0.01	0.27 ± 0.05	0.31 ± 0.01	0.27 ± 0.05
	$\beta$ -谷甾醇	4.32 ± 0.19	4.27 ± 0.05	3.83 ± 0.21	3.76 ± 0.04	3.74 ± 0.37
	总甾醇	5.96 ± 0.20a	5.95 ± 0.10a	5.24 ± 0.39b	5.24 ± 0.03b	5.12 ± 0.54b
甾醇强化玉米油	菜油甾醇	1.53 ± 0.06	1.42 ± 0.07	1.45 ± 0.03	1.35 ± 0.07	1.34 ± 0.02
	豆甾醇	0.39 ± 0.02	0.37 ± 0.02	0.39 ± 0.01	0.36 ± 0.02	0.35 ± 0.02
	$\beta$ -谷甾醇	5.90 ± 0.33	5.32 ± 0.32	5.34 ± 0.20	4.98 ± 0.26	5.08 ± 0.15
	总甾醇	7.82 ± 0.41a	7.10 ± 0.41b	7.18 ± 0.22b	6.69 ± 0.35bc	6.76 ± 0.12c
大豆油	菜油甾醇	0.31 ± 0.03	0.30 ± 0.02	0.30 ± 0.03	0.30 ± 0.01	0.25 ± 0.02
	豆甾醇	0.29 ± 0.02	0.26 ± 0.01	0.28 ± 0.03	0.27 ± 0.00	0.24 ± 0.02
	$\beta$ -谷甾醇	1.03 ± 0.08	0.97 ± 0.03	0.97 ± 0.11	0.94 ± 0.05	0.85 ± 0.07
	总甾醇	1.63 ± 0.13a	1.53 ± 0.06a	1.55 ± 0.18a	1.50 ± 0.06a	1.34 ± 0.11b
葵花籽油	菜油甾醇	0.19 ± 0.03	0.17 ± 0.02	0.17 ± 0.02	0.14 ± 0.00	0.15 ± 0.01
	豆甾醇	0.16 ± 0.03	0.15 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.12 ± 0.00	0.12 ± 0.01
	$\beta$ -谷甾醇	1.70 ± 0.15	1.43 ± 0.15	1.44 ± 0.08	1.35 ± 0.02	1.30 ± 0.06
	总甾醇	2.06 ± 0.21a	1.75 ± 0.19a	1.76 ± 0.12a	1.62 ± 0.02b	1.57 ± 0.04b
花生油	菜油甾醇	0.18 ± 0.01	0.19 ± 0.00	0.18 ± 0.00	0.15 ± 0.03	0.12 ± 0.03
	豆甾醇	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.08 ± 0.02	0.06 ± 0.02
	$\beta$ -谷甾醇	1.03 ± 0.03	0.98 ± 0.01	0.95 ± 0.00	0.85 ± 0.11	0.76 ± 0.15
	总甾醇	1.31 ± 0.02a	1.26 ± 0.00a	1.23 ± 0.00b	1.07 ± 0.15bc	0.93 ± 0.14c

注:“-”表示未检出或低于检出限;同行不同字母表示显著性差异( $p < 0.05$ )。

## 2.2 高温处理对植物油中甾醇的影响

180℃是常见的植物油煎炸等烹饪加工温度,因此本文研究了180℃下加热0~24 h对植物油中甾醇稳定性的影响,结果如表1所示。

从表1可以看出,大部分植物油中的甾醇在加热初始阶段是较为稳定的,但加热时间过长,仍会有一定程度的减少。不同品种的植物油之间表现出较明显的差异。甾醇强化玉米油在加热6 h后总甾醇含量显著降低( $p < 0.05$ ),玉米油、花生油在加热12 h后总甾醇含量显著降低( $p < 0.05$ ),橄榄油和葵花籽油在加热18 h后总甾醇含量显著降低( $p < 0.05$ ),大豆油在加热24 h后总甾醇含量显著降低( $p < 0.05$ )。该结果表明,植物油中的甾醇在高温条件下稳定性较强,但过长时间的高温加热会导致部分甾醇降解。菜油甾醇、豆甾醇、 $\beta$ -谷甾醇在加热过程中所占比例基本保持不变,表明其热稳定性是相似的。

植物油中总甾醇保留率随加热时间的变化如图

1所示。

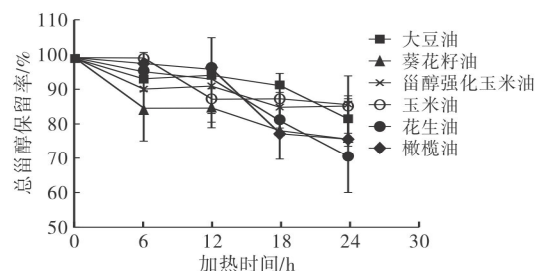


图1 高温条件下植物油中总甾醇保留率

从图1可以看出,总甾醇保留率随加热时间的延长而逐渐下降,24 h后,下降到70.99% (花生油)~86.45% (甾醇强化玉米油)。庞敏等<sup>[8]</sup>发现180℃加热甾醇14 h后,甾醇保留率仅为56%,比本文甾醇保留率更低。

虽然甾醇在植物油中有抗氧化剂的作用<sup>[9]</sup>,但其本身亦会在长时间高温条件下发生降解而减少。甾醇的降解产物复杂,每种甾醇都会氧化生成多种氧化产物:7 $\alpha$ -羟基甾醇,7 $\beta$ -羟基甾醇,5,6 $\alpha$ -环

氧基甾醇,5,6 $\beta$ -环氧基甾醇,7-酮基甾醇等<sup>[10]</sup>。有研究表明这些氧化的甾醇会失去甾醇降低胆固醇的作用,并可能对机体有害<sup>[11-14]</sup>。

### 2.3 高温处理对植物油酸值的影响

对植物油在加热过程中的酸值进行了跟踪检测,结果如图2所示。

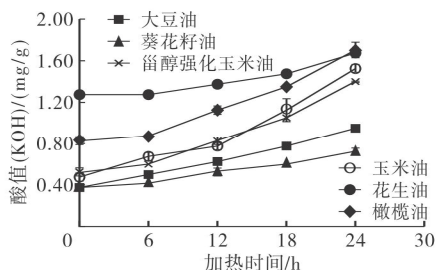


图2 高温处理对植物油酸值的影响

从图2可以看出,在24 h加热过程中,植物油的酸值均呈上升趋势,其中玉米油、甾醇强化玉米油、大豆油、橄榄油的酸值增加较快,而葵花籽油、花生油酸值增幅相对较小。根据GB 2716—2005的规定,食用植物油酸值(KOH)在3 mg/g以下即为合格,本文所测的6种植物油在24 h加热后最高酸值(KOH)为1.70 mg/g(橄榄油),因此酸值仍未超标。当然,本文仅研究了加热温度和加热时间的影响,未考虑真实煎炸等烹饪加工条件下油脂与食品中各组分所发生的复杂化学反应,所以结果会有很大不同,这也是本研究将来要开展的工作。

### 3 结论

不同品种植物油中甾醇含量有很大差异,玉米油和甾醇强化玉米油中甾醇含量较高,有助于提高人们日常甾醇摄入量,有益于人体心脑血管的健康。在高温加热条件下,植物油中的甾醇较为稳定,但加热时间过长仍会发生一定程度的降解,同时植物油的酸值也有明显提高,需要引起人们的重视。

#### 参考文献:

[1] HASSANIEN M. Plant sterols and tocopherols profile of vegetable oils consumed in Egypt [J]. *Int J Food Prop*, 2013, 16(3): 574–585.  
 [2] OTAEGUI-ARRAZOLA A, MENENDEZ-CARRENO

M, ANSORENA D, et al. Oxysterols: a world to explore [J]. *Food Chem Toxicol*, 2010, 48(12): 3289–3303.  
 [3] HOVENKAMP E, DEMONTY I, PLAT J, et al. Biological effects of oxidized phytosterols: a review of the current knowledge [J]. *Prog Lipid Res*, 2008, 47(1): 37–49.  
 [4] SAM S, 翟鹏贵, 彭启辉, 等. 新资源食品原料植物甾醇和植物甾醇酯的安全与应用[J]. *中国卫生监督杂志*, 2011(1): 51–55.  
 [5] SOUPAS L, JUNTUNEN L, LAMPI A M, et al. Effects of sterol structure, temperature, and lipid medium on phytosterol oxidation [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(21): 6485–6491.  
 [6] 曹万新, 孟橘, 陈吉江, 等. 精炼过程中玉米油甾醇含量的变化[J]. *中国油脂*, 2009, 34(8): 16–18.  
 [7] 杨春英, 刘学铭, 陈智毅, 等. 气相色谱-质谱联用法测定14种食用植物油中的植物甾醇[J]. *中国粮油学报*, 2013, 28(2): 123–128.  
 [8] 庞敏, 姜绍通, 潘丽军, 等. 不同加热方式对脂质基质中甾醇氧化稳定性影响[C]. 山东 邹平: 中国粮油学会油脂分会, 2011.  
 [9] HIDALGO F J, LEON M M, ZAMORA R. Effect of  $\beta$ -sitosterol in the antioxidative activity of oxidized lipid-amine reaction products [J]. *Food Res Int*, 2009, 42(8): 1215–1222.  
 [10] XU G H, GUAN L, SUN J L, et al. Oxidation of cholesterol and  $\beta$ -sitosterol and prevention by natural antioxidants [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(19): 9284–9292.  
 [11] YANG C, CHEN Z Y, WONG S L, et al.  $\beta$ -sitosterol oxidation products attenuate vasorelaxation by increasing reactive oxygen species and cyclooxygenase-2 [J]. *Cardiovasc Res*, 2013, 97(3): 520–532.  
 [12] LIANG Y T, WONG W T, GUAN L, et al. Effect of phytosterols and their oxidation products on lipoprotein profiles and vascular function in hamster fed a high cholesterol diet [J]. *Atherosclerosis*, 2011, 219(1): 124–133.  
 [13] 胡银洲, 黄伟素, 陆柏益. 食品中植物甾醇氧化物研究进展[J]. *中国粮油学报*, 2013, 28(11): 117–128.  
 [14] BRZESKA M, SZYM CZYK K, SZTERK A. Current knowledge about oxysterols: a review [J]. *J Food Sci*, 2016, 81(10): R2299–R2308.