

不同抗氧化剂对核桃油氧化稳定性和预测货架期的影响

刘 梁,张 煜,方晓璞,孟 佳,刘 建

(中粮工科(西安)国际工程有限公司,西安710082)

摘要:为了对核桃油抗氧化剂的选择提供参考,在核桃油中分别添加复配抗氧化剂、叔丁基对苯二酚(TBHQ)、茶多酚、维生素E等抗氧化剂,采用Schaal烘箱法加速油脂氧化,以过氧化值、酸值、甾醇含量、维生素E含量为考察对象,研究不同抗氧化剂对核桃油氧化稳定性及预测货架期的影响。结果表明,若以过氧化值达到植物油国家标准中的限量值(过氧化值 ≤ 0.25 g/100 g)为评价指标,添加复配抗氧化剂、TBHQ、茶多酚、维生素E的核桃油和空白核桃油的预测货架期分别为656、336、320、304 d和160 d,在预测的货架期内,5种核桃油的酸值均在国标要求范围内,甾醇的平均损失率不超过5.0%,维生素E的平均损失率不超过28%。几种抗氧化剂在核桃油中抗氧化效果强弱顺序为复配抗氧化剂>TBHQ>茶多酚>维生素E。

关键词:抗氧化剂;核桃油;Schaal烘箱法;预测货架期

中图分类号:TS225.1;TS205 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)02-0055-04

Effects of different antioxidants on oxidative stability and predicted shelf life of walnut oil

LIU Liang, ZHANG Yu, FANG Xiaopu, MENG Jia, LIU Jian

(COFCO ET (Xi'an) International Engineering Co., Ltd., Xi'an 710082, China)

Abstract: In order to provide a reference for the selection of antioxidants in walnut oil, the effects of different antioxidants on the oxidative stability and predicted shelf life of walnut oil were studied by adding antioxidants such as compound antioxidants, *tert* butylhydroquinone (TBHQ), tea polyphenols, and vitamin E into walnut oil, accelerating the oxidation of the oil by Schaal oven method, and determining the change of peroxide value, acid value, sterol and vitamin E contents during storage. The results showed that with the peroxide value reached the limit of national standard of vegetable oil (peroxide value ≤ 0.25 g/100 g) as the evaluation index, the predicted shelf life of walnut oil added with compound antioxidants, TBHQ, tea polyphenols, vitamin E and blank walnut oil was 656, 336, 320, 304 d and 160 d, respectively. During the predicted shelf life, the acid values of the five walnut oils were within the required range of national standard, and the average loss rate of sterols was not more than 5.0%, the average loss rate of vitamin E did not exceed 28%. The antioxidant effects of several antioxidants in walnut oil were as follows: compound antioxidant > TBHQ > tea polyphenols > vitamin E.

Key words: antioxidant; walnut oil; Schaal oven method; predicted shelf life

收稿日期:2022-11-07;修回日期:2022-12-08

基金项目:国家重点研发计划“特色食用木本油料种实增值加工关键技术”课题二“木本油料提质增效加工关键技术与设备研究”(2019YFD1002402)

作者简介:刘 梁(1993),女,工程师,硕士,研究方向为食品工程(E-mail)766088184@qq.com。

核桃油不饱和脂肪酸含量高达90%以上^[1-2],还含有甾醇、维生素E、黄酮类化合物等脂质伴随物,是具有较高营养价值的食用油^[3-4]。然而,核桃油因不饱和脂肪酸含量高,极易氧化酸败,生成小分子的醛、酮、酸和各种氧化物,对人体健康造成不利影响^[5]。为了延缓油脂酸败,保持油脂品质并延长

其储藏期,常在油脂中添加一定量的抗氧化剂,如丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)、叔丁基对苯二酚(TBHQ)等合成抗氧化剂,以及香辛料提取物、果蔬类植物提取物、维生素 E 等天然抗氧化剂。

目前,普遍采用 Schaal 烘箱法测定油脂氧化稳定性和预测其货架期^[6],如:马攀等^[7]通过 Schaal 烘箱法,以过氧化值为参考指标,对汉麻籽油的氧化稳定性及货架期进行了研究;李招娣等^[8]采用 Schaal 烘箱法对冷榨文冠果籽油的氧化稳定性进行了研究;Guillaume 等^[9]采用烘箱法对初榨橄榄油的货架期进行了预测。但利用 Schaal 烘箱法分析不同抗氧化剂对核桃油氧化稳定性和预测货架期的影响及核桃油在氧化过程中功能性营养成分的变化却鲜有报道。

本研究以核桃油为原料,分别向其中添加 TBHQ、茶多酚、没食子酸丙酯(PG)、维生素 E 等抗氧化剂,利用 Schaal 烘箱法进行加速氧化试验,对核桃油的氧化稳定性和预测货架期进行探讨,以期核桃油抗氧化剂的选择提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

冷榨核桃油(二级,未添加抗氧化剂),市场采购。

TBHQ(纯度 $\geq 99\%$),广州优锐生物科技有限公司;茶多酚(纯度 $\geq 95\%$),河北源创生物科技有限公司;PG(纯度 $\geq 99\%$),西安浩天生物工程有限公司;柠檬酸,西安市碑林区华美美化玻仪器供应站;维生素 E(纯度 $\geq 90\%$),陕西海斯夫生物工程有限公司; α - β - γ - δ -生育酚和 α - β - γ - δ -生育三烯酚标准品(纯度 $\geq 95\%$),Sigma-Aldrich 公司; β -谷甾醇(纯度 75%)、豆甾醇(纯度 95%)、菜油甾醇(纯度 65%)、胆固醇(纯度 99%)、 5α -胆甾醇(纯度 $\geq 95\%$),Sigma 公司;冰乙酸、三氯甲烷、碘化钾、淀粉、硫代硫酸钠、异丙醇、乙醚、酚酞指示剂、KOH 标准溶液等(均为分析纯)和正己烷(色谱纯),天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.1.2 仪器与设备

GC-2010 Plus 气相色谱仪,日本岛津公司;1260 高效液相色谱仪,安捷伦有限公司;MTN-2008W 氮吹浓缩仪,天津奥特赛恩斯仪器有限公司;101A-1B 数显恒温干燥箱,上海实验仪器厂有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 试验油样的制备

称取核桃油 5 份,每份 400 g,分别置于 5 个 500 mL 烧杯中;其中 1 个油样中不添加抗氧化剂,作为空白对照组,其余 4 个油样中分别加入复配抗氧化剂(0.01% PG + 0.02% TBHQ + 0.15% 柠檬酸)和油质量 0.02% 的 TBHQ、茶多酚、维生素 E,充分搅拌溶解。

1.2.2 油脂加速氧化试验

采用 Schaal 烘箱法。将油样敞口置于(63 \pm 1) $^{\circ}$ C 数显恒温干燥箱中,持续 45 d,每天取样检测酸值和过氧化值,并对储存 0、12、28、42、45 d 油样的维生素 E 和甾醇含量进行检测。

1.2.3 油样主要指标检测

酸值测定参照 GB 5009.229—2016;过氧化值测定参照 GB 5009.227—2016;甾醇含量测定参照 GB/T 25223—2010;维生素 E 含量测定参照 GB/T 26635—2011。

1.2.4 数据处理

每组做 3 次平行试验,结果取平均值,用 Origin 软件绘制图形。

2 结果与分析

2.1 核桃油在加速氧化条件下过氧化值的变化

添加不同抗氧化剂的核桃油在加速氧化过程中过氧化值的变化如图 1 所示。

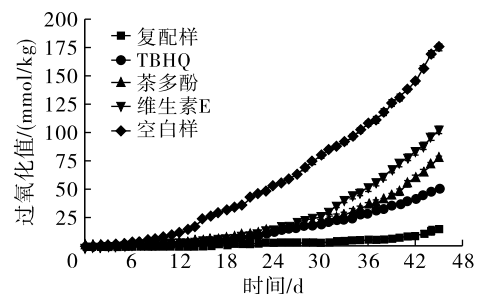


图 1 添加不同抗氧化剂的核桃油在加速氧化过程中过氧化值的变化

从图 1 可以看出:随着加速氧化时间的延长,添加复配抗氧化剂的油样过氧化值呈缓慢上升趋势,其过氧化值增幅明显小于其他油样,说明复配抗氧化剂具有较好的抗氧化效果;空白油样以及添加 TBHQ、茶多酚和维生素 E 的油样,其过氧化值随着加速氧化时间的延长呈逐渐上升的趋势,其中空白油样的过氧化值增幅最大,尤其是 21 d 之后其过氧化值急剧上升;在 30 d 之前,添加 TBHQ、茶多酚、维生素 E 的油样其过氧化值升幅无较大差别,但 30 d 之后,添加茶多酚、维生素 E 的油样其过氧化值升

幅明显超过添加 TBHQ 的油样,这说明抗氧化剂可能在特定时间段内保持有效,随时间延长其有效性降低。4 种抗氧化剂抗氧化效果的强弱顺序为复配抗氧化剂 > TBHQ > 茶多酚 > 维生素 E。依据 GB 2716—2018 中规定食用植物油过氧化值小于或等于 0.25 g/100 g (9.85 mmol/kg) 的要求,以及 63 °C 与 25 °C 货架期寿命系数 16 计算^[10],预测在 25 °C 条件下(无其他辅助条件)添加复配抗氧化剂的核桃油货架期为 656 d,添加 TBHQ 的核桃油货架期为 336 d,添加茶多酚的核桃油货架期为 320 d,添加维生素 E 的核桃油货架期为 304 d,空白油样货架期为 160 d。

2.2 核桃油在加速氧化条件下酸值的变化

添加不同抗氧化剂的核桃油在加速氧化过程中酸值的变化如图 2 所示。

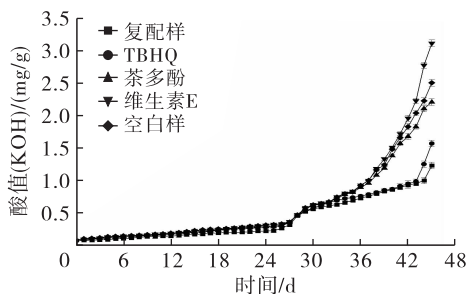


图 2 添加不同抗氧化剂的核桃油在加速氧化过程中酸值的变化

从图 2 可以看出,在加速氧化试验的前 36 d,5 种油样的酸值升幅没有明显差别,但 36 d 之后,空白油样和添加茶多酚、维生素 E 的油样其酸值上升较快。在加速氧化试验结束时,添加复配抗氧化剂、TBHQ、茶多酚、维生素 E 的油样及空白油样,其酸值(KOH)从初始的 0.069 mg/g 分别升高至 1.23、1.57、2.21、3.12、2.51 mg/g。根据 GB/T 22327—2019 中规定二级核桃油酸值(KOH)小于或等于 3.0 mg/g 的要求,除添加维生素 E 的油样其酸值超出标准限量之外,其他 4 种油样的酸值均未超标,这可能是由于高浓度维生素 E 在高温条件下会促进油脂氧化酸败。但在预测货架期内,5 种油样的酸值均在要求范围内。

2.3 核桃油在加速氧化条件下甾醇含量的变化

添加不同抗氧化剂的核桃油在加速氧化过程中甾醇含量的变化如图 3 所示。

从图 3 可以看出,在加速氧化过程中,添加复配抗氧化剂、TBHQ 和茶多酚的油样甾醇含量缓慢降低,而空白油样和添加维生素 E 的油样在加速氧化的前 28 d,其甾醇损失率与其他油样相比无明显差

异,在 28 d 后其甾醇含量大幅降低,在 45 d 时空白油样的甾醇损失率为 13.2%,添加维生素 E 的油样甾醇损失率为 13.5%。这说明核桃油在储存过程中甾醇含量随时间延长而缓慢降低,添加复配抗氧化剂、TBHQ 和茶多酚的油样甾醇损失率较低,表明这 3 种抗氧化剂在一定程度上可延缓核桃油氧化,减缓甾醇损失。5 种油样在过氧化值分别达到限量时间时,添加复配抗氧化剂、TBHQ、茶多酚、维生素 E 的油样和空白油样中甾醇的损失率分别为 4.83%、3.78%、4.56%、5.46% 和 5.83%,甾醇的平均损失率为 4.89%。

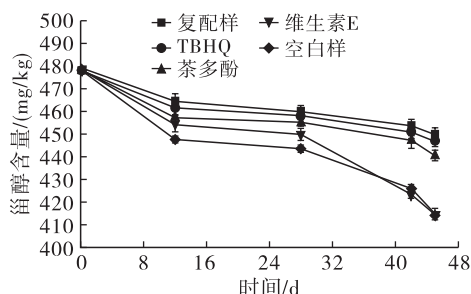


图 3 添加不同抗氧化剂的核桃油在加速氧化过程中甾醇含量的变化

2.4 核桃油在加速氧化条件下维生素 E 含量的变化

添加不同抗氧化剂的核桃油在加速氧化过程中维生素 E 含量的变化如图 4 所示。

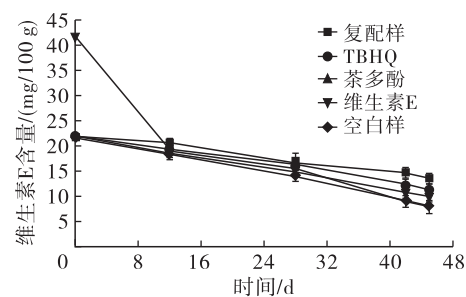


图 4 添加不同抗氧化剂的核桃油在加速氧化过程中维生素 E 含量的变化

从图 4 可以看出,随加速氧化时间的延长,核桃油中维生素 E 含量均呈逐渐下降的趋势,其中添加复配抗氧化剂的油样中维生素 E 含量下降幅度最小,说明复配抗氧化剂能有效减缓核桃油中维生素 E 的氧化。添加维生素 E 的油样在前 12 d 维生素 E 含量大幅降低,损失率为 54.3%,远大于其他油样,12 d 之后其维生素 E 损失率与其他油样趋于一致,这可能是由于高剂量的生育酚自身会发生氧化,使维生素 E 发生损失。5 种油样在过氧化值分别达到限量时间时,维生素 E 的平均损失率为 27.9%。

(下转第 97 页)

- SDE combined with GC - MS and GC - O for characterization of flavor compounds in Zhizhonghe Wujiapi medicinal liquor [J/OL]. *Food Res Int*, 2020, 137: 109590 [2021 - 12 - 01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109590>.
- [18] WILLIAMS J. Influence of variety and processing conditions on acrylamide levels in fried potato crisps[J]. *Food Chem*, 2005, 90(4): 875 - 881.
- [19] 黄永辉, 钟海雁, 李忠海. 固相微萃取及其在食用植物油香气研究中的应用 [J]. *食品研究与开发*, 2006, 27(8): 192 - 196.
- [20] 丁艳芳, 谢海燕, 王晓曦, 等. 食品风味检测技术发展概况 [J]. *现代面粉工业*, 2013, 27(1): 22 - 26.
- [21] 魏长庆, 周琦, 刘文玉. HS - SPME - GC - MS 分析新疆胡麻油挥发性成分的技术优化 [J]. *食品科学*, 2017, 38(14): 151 - 157.
- [22] 师瑞, 尹文婷, 马雪婷, 等. SDE - GC - O - MS 鉴定浓香葵花籽油香气活性物质 [J]. *中国粮油学报*, 2021, 36(8): 113 - 117.
- [23] VICHI S, GUADAYOL J, CAIXACH J, et al. Comparative study of different extraction techniques for the analysis of virgin olive oil aroma [J]. *Food Chem*, 2007, 105(3): 1171 - 1178.
- [24] LIU X, WANG S, TAMOGAMI S, et al. Volatile profile and flavor characteristics of ten edible oils [J]. *Anal Lett*, 2021, 54(9): 1423 - 1438.
- [25] 马雪婷, 尹文婷, 李诗佳, 等. 炒籽温度对芝麻油香气活性组分和感官品质的影响 [J]. *中国油脂*, 2021, 46(8): 6 - 11.
- [26] REN X, WANG L, XU B, et al. Influence of microwave pretreatment on the flavor attributes and oxidative stability of cold - pressed rapeseed oil [J]. *Dry Technol*, 2018, 37(3): 397 - 408.
- [27] LIU X, JIN Q, LIU Y, et al. Changes in volatile compounds of peanut oil during the roasting process for production of aromatic roasted peanut oil [J]. *J Food Sci*, 2011, 76(3): 404 - 412.
- [28] LIU Y P, LI Q R, YANG W X, et al. Characterization of the potent odorants in *Zanthoxylum armatum* DC Prodr. pericarp oil by application of gas chromatography - mass spectrometry - olfactometry and odor activity value [J/OL]. *Food Chem*, 2020, 319: 126564 [2021 - 12 - 01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126564>.
- [29] WANG Y, ZHAO J, XU F, et al. GC - MS, GC - O and OAV analyses of key aroma compounds in Jiaozi Steamed Bread [J]. *Grain Oil Sci Technol*, 2020, 3(1): 9 - 17.
- [30] YIN W T, MA X T, LI S J, et al. Comparison of key aroma - active compounds between roasted and cold - pressed sesame oils [J/OL]. *Food Res Int*, 2021, 150: 110794 [2021 - 12 - 01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110794>.

(上接第 57 页)

3 结 论

通过在核桃油中分别添加复配抗氧化剂、TBHQ、茶多酚、维生素 E 等抗氧化剂后进行 Schaal 烘箱法加速氧化试验,并对不同储存期核桃油样品的过氧化值、酸值、甾醇含量、维生素 E 含量的变化趋势进行分析研究,明确了不同抗氧化剂对核桃油氧化稳定性和预测货架期的影响。以食用植物油过氧化值小于或等于 0.25 g/100 g 为限,添加复配抗氧化剂、TBHQ、茶多酚、维生素 E 和未添加抗氧化剂的核桃油的货架期分别为 656、336、320、304 d 和 160 d。在预测的货架期内,5 种油样的酸值均在国标要求范围内,甾醇的平均损失率不超过 5.0%,维生素 E 的平均损失率不超过 28%。几种抗氧化剂在核桃油中的抗氧化效果强弱顺序为复配抗氧化剂 > TBHQ > 茶多酚 > 维生素 E。

参考文献:

- [1] 王丁丁, 赵见军, 张润光, 等. 核桃油研究进展 [J]. *食品工业科技*, 2013(16): 383 - 387.
- [2] 黄黎慧, 张晓燕, 倪小英. 水酶法提取核桃油工艺研究 [J]. *粮食科技与经济*, 2010, 35(4): 30 - 32.
- [3] 王丁丁, 张润光, 王小纪, 等. 冷榨核桃油精炼工艺及其有效成分分析 [J]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2015, 43(4): 103 - 108.
- [4] 朱振宝, 刘梦颖, 易建华, 等. 不同产地核桃油理化性质、脂肪酸组成及氧化稳定性比较研究 [J]. *中国油脂*, 2015, 40(3): 87 - 90.
- [5] 张佰帅, 王宝维. 天然抗氧化剂在油脂中的应用研究进展 [J]. *肉类工业*, 2010(10): 54 - 56.
- [6] 黄克, 崔春, 赵谋明, 等. Rancimat 法与 Schaal 烘箱法测定花生油和花生酱氧化稳定性的对比 [J]. *食品与发酵工业*, 2011, 37(10): 145 - 148.
- [7] 马攀, 赵明焯, 陈敏, 等. 汉麻籽油的氧化稳定性及货架期预测 [J]. *中国粮油学报*, 2010, 25(2): 88 - 91.
- [8] 李招娣, 邓红, 范雪层, 等. 冷榨文冠果籽油的氧化稳定性研究 [J]. *中国油脂*, 2008, 33(9): 33 - 35.
- [9] GUILLAUME C, RAVETTI L. Shelf - life prediction of extra virgin olive oils using an empirical model based on standard quality tests [J]. *J Chem*, 2016, 2016: 1 - 7.
- [10] 周婵玉, 涂静, 陈伟, 等. 牡丹籽油氧化稳定性研究及货架期预测 [J]. *农产品加工*, 2016(14): 23 - 26.