

植物油作为食用油和工业润滑油 氧化稳定性评价的研究进展

张容容, 刘超, 杨驹承, 刘婷, 刘建芳

(武汉轻工大学 生命科学与技术学院, 武汉 430023)

摘要:植物油因较高的营养价值和良好的润滑性可作为食用油和工业润滑油。旨在为评价不同使用功能的植物油的氧化稳定性提供参考,从食用油和工业润滑油两方面综述了植物油氧化稳定性的检测方法,讨论比较检测方法的适用性、优缺点以及植物油在不同行业中氧化稳定性的评价指标和改善方式的差异。作为食用油,过氧化值、酸值和茴香胺值等理化指标以及氧化诱导时间是常用的评价指标;而对于工业润滑油,酸值、运动黏度和起始氧化温度是常用的评价指标。植物油的使用功能不同,其氧化稳定性研究的侧重点不同。针对指标要求的差异性选择合适研究方法或者联合应用多个方法,对于最大程度发挥植物油的价值有重要意义。

关键词:植物油;食用油;工业润滑油;氧化稳定性

中图分类号:TS225.1;U473.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2023)08-0054-08

Research progress on oxidation stability evaluation of vegetable oils as edible oils and industrial lubricants

ZHANG Rongrong, LIU Chao, YANG Sicheng, LIU Ting, LIU Jianfang

(College of Life Science and Technology, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: The vegetable oils can be used as edible oils and industrial lubricants due to their high nutrition and good lubricity. In order to provide reference for evaluating the oxidation stability of vegetable oils for different use functions, the detection methods for the oxidation stability of vegetable oils were reviewed in terms of both edible oils and industrial lubricants. At the same time, the applicabilities, advantages and disadvantages of detection methods and the differences of evaluation indexes and improvement ways of oxidation stability in different fields were discussed and compared. As edible oils, the physicochemical parameters such as peroxide value, acid value, anisidine value and oxidation induction time are commonly used as evaluation indexes. For industrial lubricants, acid value, kinematic viscosity and initial oxidation temperature are commonly used as evaluation indexes. The research emphases of oxidation stability of vegetable oils are different because of their different functions. It is of great significance to select appropriate research methods or combine several methods according to the difference of index requirements for maximizing the value of vegetable oils.

Key words: vegetable oil; edible oil; industrial lubricant; oxidation stability

在日常生活中,植物油是必需品;在工业生产

中,植物油由于具有良好的润滑性和生物降解性^[1-2],被用作润滑油,有替代矿物润滑油的潜能。然而,植物油在加工、储存以及使用等过程中容易发生氧化。食用油的氧化变质主要发生在储存和烹饪过程中,食用油氧化后,颜色改变,营养价值降低,保质期缩短^[3],甚至会产生对人体健康具有严重威胁

收稿日期:2022-04-01;修回日期:2023-04-21

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52075405)

作者简介:张容容(1999),女,硕士研究生,研究方向为生物润滑剂和计算药学相关(E-mail)zhangr990@126.com。

通信作者:刘建芳,副教授,博士(E-mail)jianfang66@126.com。

的毒性物质^[4]。而工业润滑油主要在使用过程中发生氧化反应,因为机械设备运转过程中发生摩擦,导致局部温度升高,且机械设备中铜、铁、锡、镍等金属材料可催化润滑油氧化,润滑油氧化后产生羧酸、酚类和酮类等物质,酸值升高,运动黏度增大,机械设备磨损加剧,甚至润滑失效^[5]。植物油无论作为食用油还是工业润滑油,氧化稳定性都是其非常重要的性能指标。

大多数植物油主要由脂肪酸和甘油形成的甘油三酯组成,其氧化稳定性主要受不饱和双键影响,不饱和度越高,氧化稳定性越差^[6];除此之外,植物油中一些天然和添加的抗氧化剂成分以及众多外部因素也会造成氧化稳定性差异。目前,主要通过检测植物油的理化指标、起始氧化温度和氧化诱导时间等方式评价植物油的氧化稳定性,但是植物油使用功能不同,其氧化稳定性的测试方法和评价指标也不尽相同。本文从植物油作为食用油和工业润滑油两个方面系统综述植物油氧化稳定性的检测方法,归纳分析植物油作为食用油和工业润滑油氧化稳定性检测方法的适用性、优缺点以及所关注的评价指标,以期评价和改善植物油的氧化稳定性提供参考。

1 植物油作为食用油

1.1 以理化性能变化为评价指标

过氧化值、酸值、茴香胺值、硫代巴比妥酸值和碘值等都是反映食用植物油氧化稳定性的典型理化指标,可通过植物油理化指标的变化情况来评价氧化稳定性,常用的方法有模拟氧化法(模拟家庭用油条件,定期测定过氧化值和酸值)和 Schaal 烘箱氧化法(储存于一定温度的恒温烘箱中,定期测定酸值、过氧化值、硫代巴比妥酸值等)。尹浩等^[7]使用模拟氧化法比较了几种食用植物油的氧化稳定性,沈鸿等^[8]使用 Schaal 烘箱氧化法评价了大豆油和菜籽油的氧化稳定性。

目前,国内模拟氧化法和 Schaal 烘箱氧化法中植物油的酸值和过氧化值大多参照 GB 5009.229—2016 和 GB 5009.227—2016 进行测定,茴香胺值、硫代巴比妥酸值和碘值分别参照 GB/T 24304—2009、GB/T 35252—2017 和 GB/T 5532—2008 测定;而国外大多以美国石油化学家学会(AOCS)相关标准进行测定。食用油的过氧化值和酸值等指标有限定范围,超过限定范围则表示其对生命健康具有潜在威胁。模拟氧化法和 Schaal 烘箱氧化法是传统的食用油氧化稳定性测试方法,都需要使用有机溶剂并且实验周期较长,但是模拟氧化法的实验

条件贴近食用油日常储存环境,更适用于环境温度油脂保质期的预测。

1.2 以氧化诱导时间为评价指标

氧化诱导时间也是检测食用植物油氧化稳定性常用的评价指标,一般认为,氧化诱导时间越长,氧化稳定性越好,主要通过 Rancimat 电导率法、差示扫描量热法(DSC)和压力差示扫描量热法(PDSC)进行测定。

植物油氧化生成挥发性氧化产物如甲酸、乙酸等,这些挥发性产物进入蒸馏水中使反应池的电导率发生变化,Rancimat 油脂氧化稳定性测定仪通过连续测定电导率并记录电导率-反应时间的曲线,自动对曲线二阶求导得到植物油的氧化诱导时间。Damanik 等^[9]使用 Rancimat 电导率法研究了高温条件下两种棕榈油的氧化稳定性。此外,Rancimat 电导率法也可用来比较不同抗氧化剂对植物油的抗氧化效果,如 Farahmandfar 等^[10]采用 Rancimat 电导率法比较了不同提取方式获得的米糠提取物对菜籽油氧化稳定性的影响。

植物油的氧化反应是放热反应,反应过程中会释放热量,DSC 和 PDSC 通过精确记录油样的热流变化评估植物油的热氧化稳定性。目前 DSC 和 PDSC 因测定条件更符合工业油脂的工作环境以及成本较高的原因导致其在食品行业没有工业领域应用广泛,但是在食用油的氧化稳定性研究上也有不错的效果,如 Micić 等^[11]采用 DSC 比较了黑莓籽油和覆盆子籽油的氧化稳定性,López - Beceiro 等^[12]采用 PDSC 测定了几种食用植物油的氧化稳定性。

Rancimat 电导率法、DSC 和 PDSC 都不需要有机溶剂并且结合阿伦尼乌斯公式可计算植物油的氧化动力学参数,如活化能、速率常数等,从而对植物油的保质期进行预测^[13]。DSC 和 PDSC 适用的温度范围比 Rancimat 电导率法广,Rancimat 装置只能在 50~220℃ 的范围内工作,而 DSC 和 PDSC 适用于常温甚至更高或者更低的温度条件(-175~725℃)。此外 Rancimat 电导率法测定植物油氧化稳定性时,油品用量、气流速率对实验结果均有显著影响,所以不同的油样需要选择不同的操作参数。

1.3 其他方法

随着现代科技的发展,食用植物油氧化稳定性的检测方法也一直在发展和升级,已经衍生出很多便捷、创新的氧化稳定性的研究方法。

傅里叶红外光谱技术(FTIR)在食用油氧化稳定性研究中已经有了很好的发展,可用于研究植物

油的常温氧化动力学规律,如 Wang 等^[14]利用 FTIR 建立了 4 种食用植物油在环境温度下的氧化动力学模型,并对其保质期进行了预测。此外, Yu 等^[15]通过基于聚乙烯的 FTIR 将吸光度和过氧化值联系开发出一种分析食用油氧化稳定性的新技术,依据三苯磷 (TPP) 与油中的脂质过氧化氢反应生成在 542 cm^{-1} 处具有可测量吸收带的三苯磷氧化物 (TPPO) 性质量化植物油的过氧化值。Mao 等^[16]采用这种新技术比较了 3 组不同亚麻酸含量的菜籽油和商业菜籽油的氧化稳定性。与传统的 FTIR 相比,基于聚乙烯的 FTIR 灵敏度更高,并且可避免高黏度油品清洗困难导致的交叉污染。

食用植物油本身含有 V_E 等荧光特性物质或氧化后生成荧光特性产物使荧光光谱法用于评价食用油氧化稳定性成为可能。Rabiej - Koziol 等^[17]通过同步荧光光谱法分析了加速氧化条件下植物油的荧光强度变化,分别表征了含有和不含天然抗氧化剂的植物油的氧化过程。不仅如此,同步荧光光谱法还可结合统计学方法监测食用植物油氧化过程,如 Cao 等^[18]通过同步荧光光谱法结合化学计量分析法研究了几种植物油的加速氧化过程。荧光光谱法

灵敏度高,只可用于评价含有荧光物质或者氧化后产生荧光物质的油脂的氧化稳定性,其对于检测食用植物油安全性起到关键性作用,比如,可通过荧光光谱法检测储藏不当花生油中产生的荧光毒性物质黄曲霉毒素。

电子鼻是一种智能电子检测设备,可以模拟人的嗅觉系统,加工转换输入的气体信号并进行综合分析,达到定性分析植物油氧化进程的目的。与其他评价方法相比,电子鼻技术可实时监测食用植物油氧化过程中的挥发性成分,简单、快速且可靠。近年来,电子鼻的应用急剧增加,并在食品行业取得了重大成就,如 Xu 等^[19]将电子鼻技术分别结合聚类分析、主成分分析和线性判别分析来区分多种食用植物油的氧化状态与非氧化状态,发现电子鼻技术结合线性判别分析可作为快速监测食用植物油氧化的新方法。此外,电子鼻技术还可用于检测食用油的氧化程度、掺假鉴别以及保质期预测^[20]。

2 植物油作为工业润滑油

工业润滑油种类繁多,不同种类工业润滑油对原料油要求、品质的主要评价指标以及氧化对其质量的影响情况具体见表 1。

表 1 不同种类工业润滑油对原料油要求、品质的评价指标以及氧化对其质量影响情况

种类	要求	品质评价指标	原料油	氧化对质量影响	参考文献
发动机油	低挥发有害有机物排放,良好的润滑性和氧化稳定性	废气排放量、燃油速率、运动黏度、闪点、磨损、摩擦系数	椰子油、棕榈油	产生烟尘等颗粒物,对发动机配件的磨损增加	[21]
金属加工液	挥发性和有害雾气产生量低,良好的氧化稳定性、防锈能力、乳化性和润滑性	运动黏度、乳液稳定性、生锈实验、磨损以及切削参数	大豆油、椰子油	产生无机化合物和焦炭等物质,增加机器操作人员的工作风险	[22]
液压油	冷启动,耐强负荷性,良好的氧化稳定性,避免假塑性行为效率	流变特性、黏温性能、低可压缩性	棕榈油、葵花籽油、黑醋栗籽油	密度、含水量增加,降低液压系统工作效率	[23 - 24]
压缩机油	高温高压条件下保持优异的氧化稳定性	高热氧化稳定性	菜籽油	长时间下积炭过多,易燃性和压缩机故障概率增加	[25]
绝缘油	降低湿度对绝缘强度的影响,较好的绝缘性能和氧化稳定性	热分解特性、水溶性、介电性能、运动黏度	棕榈仁油	倾点、介电损耗因子、直流电导率增加,击穿电压和绝缘性能降低	[26]

不同的原料油可满足的质量标准是不同的,依据油脂特性选择不同的植物油作为原料油对绿色工业润滑油的开发具有非常重要的意义。工业润滑油因工作环境不同,其发生氧化反应后对质量品质的影响也不相同。发动机油实际氧化环境涉及与燃烧室中其他物质(燃料元件、烟尘和废气等)相互作用,其老化过程中运动黏度增加有助于减少由活塞组件和气缸套组成的摩擦系统中边界润滑条件下的磨损和摩擦,但是运动黏度过高可能对流体的动力润滑产生负

面影响,产生更大的摩擦损失和燃油消耗。液压油工作过程中,油箱空气中水蒸气的冷凝作用以及油箱盖、磨损的密封件发生渗漏导致水分进入液压系统,同时油在运行过程中不可避免地金属部件接触产生颗粒物,对液压油的品质和液压系统的工作效率有较大影响。变压器油作为一种绝缘油,其介电损耗因子随着老化时间的延长而增加,会导致油脂的绝缘性能降低。所以,评价工业润滑油的氧化稳定性对保证其良好的质量品质有极大的参考价值。

2.1 以理化性能变化为评价指标

酸值、运动黏度以及碘值与工业润滑油的氧化稳定性密切相关, Trajano 等^[27]采用 AOCS 标准测定了两种植物油制备的工业润滑油和商业植物油的理化指标, 提出了高酸值润滑油更容易发生氧化, 高碘值油中含有的大量不饱和键会导致润滑油氧化稳定性差, 运动黏度与润滑油的润滑性能有关的观点。

表2 不同种类工业润滑油氧化稳定性评价需要的性能指标和标准

种类	评价指标	评价标准	参考文献
液压油	(总)酸值、运动黏度、沉渣质量等	ASTM D974、ASTM D445、ASTM D664-89 和 SH/T 0209—1992	[28]
热处理油	运动黏度、残炭增加值等	SH/T 0219—1992、ASTM D445	[29-30]
变压器油	酸值、沉淀物含量、介电损耗因子、运动黏度等	SH/T 0206—1992、IEC 62021-1、IEC 60247	[31-32]
发动机油	运动黏度、残炭参数等	ASTM D445、ASTM D4530	[33-34]

目前, 在工业润滑油领域, 常用酸值结合运动黏度法(比较润滑油氧化前后酸值和运动黏度的变化率)来评价植物油的氧化稳定性, 该法不仅可用来比较化学改性前后植物油的氧化稳定性, 还可用于研究不同改性方法制得的润滑油的氧化稳定性, 如: 马壮^[35]通过环氧化大豆油氧化前后酸值和运动黏度变化率研究了两种润滑油的氧化稳定性; 而蔡慕颖^[36]使用同样的方法比较了几种麻疯树籽油润滑油的氧化稳定性, 选出了最佳改性的麻疯树籽油, 为下一步研究奠定了基础。工业润滑油发生氧化反应时, 酸值升高会伴随着运动黏度增加以及其他理化性质改变, 为了更全面、科学、准确地评价绿色润滑油的氧化稳定性, 应检测酸碱值、运动黏度和碘值等多项指标, 并对性能指标的变化进行联合分析。

2.2 以氧化诱导时间为评价指标

机械设备运转时, 润滑油大多处在高温条件下, 极易氧化, 而氧化诱导时间直接体现润滑油的氧化稳定性。以氧化诱导时间为评价标准的研究方法有旋转氧弹法(RBOT)、快速小规模氧化实验法(RSSOT)、DSC/PDSC 的恒温法和 Rancimat 电导率法。

RBOT 和 RSSOT 均以从实验开始到下降指定压力的时间作为衡量工业润滑油氧化稳定性的标准。Singh^[37]、Kashyap^[38]等使用 RBOT/RSSOT 研究了植物油、化学改性植物油作为润滑油的氧化稳定性以及不同种类添加剂对润滑油的抗氧化效果。RBOT 是测定工业油脂氧化稳定性最常见的方法, 它与 RSSOT 都适用于润滑油的快速氧化检测, 但与 RBOT 相比 RSSOT 操作简单, 样品用量少(通常为 5 mL), 而且用时短, 只需要几分钟就可以得到可靠的

在工业润滑油的氧化稳定性研究中, 常将酸值、运动黏度等常见的评价指标与其他指标结合对工业润滑油的氧化稳定性进行综合评价, 不同种类工业润滑油氧化稳定性评价需要的性能指标和标准如表 2 所示, 润滑油使用过程中持续监测这些参数有利于保证机械设备在其生命周期内安全可靠地运行。

实验结果, 说明未来 RSSOT 在快速评价工业润滑油氧化性能上有很好的发展前景。

DSC/PDSC 的恒温法与 RBOT 不同, 该法使温度快速上升至某一值后保持恒定, 以恒温到出现放热峰的时间作为判断标志, 如 Liu^[39]、Shomchoam^[40]等使用 DSC/PDSC 的恒温法分别测定了大豆油和棕榈油作为润滑油的氧化稳定性。DSC/PDSC 的恒温法若实验温度过高, 导致植物油快速氧化, 氧化诱导时间过短, 此时从热流曲线上获取氧化诱导时间容易出现误差, 所以使用 DSC/PDSC 的恒温法测定植物油氧化稳定性时需提前进行预实验以筛选适宜的实验温度。

Rancimat 电导率法不仅用于食用油, 在工业润滑油领域也有广泛运用, 如 Kreivaitis 等^[41]采用 Rancimat 电导率法进行了植物油作为工业润滑油氧化稳定性的研究。Rancimat 电导率法简单便捷, 但是与其他快速氧化检测方法相比, 它具有实验过程耗时长(一般 >6 h)的缺点, 而温度直接影响润滑油的氧化稳定性, 所以可在保证温度对植物油影响较小时适当提高实验温度, 达到缩短实验时间的目的。

DSC/PDSC 的恒温法与 Rancimat 电导率法具有很好的相关性, 如 2016 年 Ratusz 等^[42]采用 PDSC 和 Rancimat 电导率法研究了亚麻荠油的氧化稳定性, 两种方法之间相关性的决定系数大于 0.98, 类似的观点在 Almoselhy^[43]的研究中也被证实。DSC/PDSC 的恒温法样品用量小于 Rancimat 电导率法, 导致相同的实验条件(等温)下 Rancimat 电导率法实验时间显著长于 DSC/PDSC 恒温法的, 表明未来 DSC/PDSC 的恒温法在植物油氧化稳定性的快速评价研究中有着不可忽视的潜力。

2.3 以起始氧化温度为评价指标

作为工业润滑油,起始氧化温度越高,润滑油的氧化稳定性越好。以起始氧化温度为评价指标的研究方法主要有 DSC/PDSC 的升温法、热重(TG)法。

DSC/PDSC 的升温法是控制温度以一定的速率上升,以植物油开始氧化时的温度作为判断标准。Rani^[44]、Wu^[45]等使用 DSC/PDSC 的升温法比较了植物油作为工业润滑油的热氧化稳定性。DSC/PDSC 的升温法获取实验数据方便,可避免 DSC/PDSC 的恒温法温度过高时读取实验结果的误差,所以它比 DSC/PDSC 的恒温法常用,但是在测定植物油氧化稳定性时需要选择合适的升温速率,避免因升温速率过高导致的热滞后和过热现象对实验仪器造成破坏。

TG 法主要用于研究植物油热稳定性,但是热重曲线上油品质量变化阶段(增重或失重)的切线与基线的交点反映了植物油的起始氧化温度,Dos Santos Politi 等^[46]结合 TG 技术和 Rancimat 电导率法比较了 4 种植物油作为工业润滑油的热氧化稳定性。与 RBOT 等传统工业润滑油氧化稳定性检测方法相比,TG 法不需要制备样品,并且热分析曲线中每个峰与油样的物理或者化学过程相关联,可以全面清晰地反映植物油在不同温度或者时间下的氧化行为。

2.4 以氧化过程中结构变化为评价指标

植物油氧化过程中会生成多种不同结构的氧化产物,通过识别不同氧化产物的特殊结构也可以对润滑油氧化稳定性进行一定程度的表征。以氧化过程中结构变化为评价标准的研究方法有 FTIR 和核磁共振氢谱法(¹H NMR)。

FTIR 已发展成为食用植物油定性和定量分析的有力工具,也被用来监测工业润滑油的氧化过程,它通过比较红外光谱中特殊结构吸收峰的区域变化分析植物油的氧化程度。¹H NMR 以氢谱中特殊官能团信号(比如羧基和羰基)的出现作为不同氧化产物生成的标志。近年来谱图分析法已经广泛用于润滑油氧化稳定性的研究,如 Tan 等^[47]采用 FTIR 和¹H NMR 追踪了含有不同种类纳米沸石颗粒的棕榈油润滑油的氧化过程,Moreno 等^[48]采用 FTIR 比较了含 3 种绿色抗氧化剂的蓖麻籽油的氧化稳定性。FTIR 和¹H NMR 灵敏度和精密度高,油品用量少,但是相较于其他氧化稳定性研究方法,它们需要对油脂进行氧化处理后才可进行研究,并且成本较高。

3 不同行业植物油氧化稳定性研究对比

安全性是食用植物油首要考虑目标,而使用性能是工业润滑油需要考虑的问题。植物油的使用功能不同,其氧化稳定性研究关注的评价指标以及改善方式也具有差异性。

(1)理化指标。考虑到安全性,食用植物油理化指标需要达到食用级别,GB 2716—2018 中规定米糠原油酸值(KOH)不大于 25 mg/g,棕榈(仁)油、玉米油、橄榄油、棉籽油和椰子油等的原油酸值(KOH)不大于 10 mg/g,其他植物原油酸值(KOH)不大于 4 mg/g。而不同用途的工业润滑油其理化指标具有不同的限度要求:对于汽油机油,SL 级别油脂的酸值(KOH)增加值大于 2 mg/g 或者 100℃下运动黏度变化率大于 20%时需要更换新油;而 L-HM 级别的液压油,其酸值(KOH)增加值大于 0.3 mg/g 或者 40℃下运动黏度变化率超过 10%时要更换新油。工业润滑油不仅需要优秀的氧化稳定性,因工作环境和用途不同其所需要具备的性能要求也不相同,比如齿轮油要具备较好的抗泡沫性、耐负荷和极压抗磨性,冷冻机油还要求油品具备较低的倾点,所以工业润滑油的氧化稳定性研究常常需要结合闪点、倾点、摩擦系数以及磨损等性能指标。

(2)氧化诱导时间在食用油和工业润滑油氧化稳定性研究中都比较常见。通过氧化诱导时间预测食用油的保质期和工业润滑油的换油周期,有利于保证食用油的安全性和工业润滑油良好的润滑效果。理想的换油周期是最大程度发挥机械设备使用效率的先决条件,换油周期过长,会产生油泥,增加机械设备磨损,过短则导致机械设备维护成本增加,造成经济浪费,所以为保证机械设备在高温高压环境和某些金属配件存在的条件下顺利工作,选择极端环境下氧化稳定性好的润滑油至关重要。

(3)起始氧化温度常作为工业润滑油氧化稳定性的评价指标,在食用油氧化稳定性研究中较少使用。大多数植物油在室温条件下是液态,但有些植物油因含有大量饱和脂肪酸或反式脂肪酸在室温下以固态存在,其低温流动性差。工业润滑油常处于苛刻的工作环境并且其工作温度易被环境温度影响,比如冬季低温环境下发动机的初始启动温度较低,此时为了避免干摩擦造成设备磨损和故障,应选择低温流动性优异、黏度低的植物油作为发动机机油的原料油。在润滑油使用过程中,温度直接影响油脂的氧化速率,做好温度监测有利于发挥植物油的润滑效果和延长使用期。

(4)改善植物油的氧化稳定性一直是食品和工

业领域的热点问题,而添加抗氧化剂无疑是增强植物油氧化稳定性最直接的方法。对于食用油,添加V_C、谷维素以及茶多酚等天然产物提取物是未来主流的改善方式。在工业领域,润滑油的绿色抗氧化剂要求对环境友好,而二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)生物降解性差且不环保,但因其抗磨和抗氧化作用优秀,可减少腐蚀且经济,所以目前仍被用于润滑油的添加剂^[49],但需要限制它在润滑油配方中的含量。未来,食用油应以天然产物来源的抗氧化剂为主流,既保证安全性又提高营养价值;工业润滑油应结合抗磨减摩和氧化稳定性开发出综合性能优异且对环境友好的添加剂。

4 结 语

近年来,植物油在不同环境下的氧化稳定性一直是困扰人们的关键性问题。随着科学技术的发展,也相继产生了多种氧化稳定性研究方法。从传统的Schaal烘箱氧化到高自动化程度的PDSC等技术,每种研究方法优缺点和关注的评价指标不同,Schaal烘箱氧化法、模拟氧化法、酸值结合运动黏度法在实验结果读取过程中全靠人为操作,容易出现误差,而Rancimat电导率法、PDSC等热分析技术、RBOT以及谱图分析等方法则不同,它们均依赖高精密度检测分析仪器,实验结果的准确性提高但成本也增加。对于不同使用功能的植物油,选择正确的评价方法有利于最大程度发挥植物油的作用,比如氧化诱导时间是预测食用油保质期和工业润滑油使用期至关重要的指标,它在食品和工业领域中的要求却不同,食用油的氧化诱导时间倾向于环境温度测定,而工业润滑油则是在高温(或低温)高压等条件下测定,所以在不同的研究领域,应考虑评价指标的差异性从而选择合适的研究方法,同时面对某一种方法的缺点和局限性,可结合多个方法探索研究,克服该方法的不足,增加研究结果的可信度和全面性。

参考文献:

- [1] WOMA T Y, LAWAL S A, ABDULRAHMAN A S, et al. Vegetable oil based lubricants: challenges and prospects [J]. Tribol Online, 2019, 14(2): 60-70.
- [2] 刘超, 刘建芳. 植物油基润滑剂的化学修饰方法及进展 [J]. 润滑与密封, 2021, 46(11): 148-156.
- [3] ALSUFIANI H, ASHOUR W. Effectiveness of the natural antioxidant 2, 4, 4'-trihydroxychalcone on the oxidation of sunflower oil during storage [J/OL]. Molecules, 2021, 26(6): 1630 [2022-04-01]. <https://doi.org/10.3390/molecules26061630>.
- [4] ZHANG Y, WANG M, ZHANG X, et al. Mechanism, indexes, methods, challenges, and perspectives of edible oil oxidation analysis [J/OL]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2021, 30: 1-15 [2022-04-01]. <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.2009437>.
- [5] FOX N, STACHOWIAK G. Vegetable oil - based lubricants: a review of oxidation [J]. Tribol Int, 2007, 40(7): 1035-1046.
- [6] ALUYOR E O, ORI - JESU M. The use of antioxidants in vegetable oils: a review [J]. Afr J Biotechnol, 2008, 7(25): 4836-4842.
- [7] 尹浩, 王斯峥, 曾裕, 等. β -胡萝卜素在4种精炼植物油中的抗氧化性能研究 [J]. 中国油脂, 2020, 45(3): 74-79.
- [8] 沈鸿, 熊志琴, 姜绍通. 谷维素对3种食用植物油的抗氧化效果研究 [J]. 中国油脂, 2017, 42(1): 22-25.
- [9] DAMANIK M, MURKOVIC M. The stability of palm oils during heating in a rancimat [J]. Eur Food Res Technol, 2018, 244(7): 1293-1299.
- [10] FARAHMANDFAR R, ASNAASHARI M, SAYYAD R. Comparison antioxidant activity of *Tarom mahali* rice bran extracted from different extraction methods and its effect on canola oil stabilization [J]. J Food Sci Technol, 2015, 52(10): 6385-6394.
- [11] MICIĆ D M, OSTOJIC S B, SIMONOVIC M B, et al. Kinetics of blackberry and raspberry seed oils oxidation by DSC [J]. Thermochim Acta, 2015, 601: 39-44.
- [12] LÓPEZ - BECEIRO J, ARTIAGA R, GRACIA C, et al. Comparison of olive, corn, soybean and sunflower oils by PDSC [J]. J Therm Anal Calorim, 2011, 104(1): 169-175.
- [13] AKTAR T, ADAL E. Determining the Arrhenius kinetics of avocado oil: oxidative stability under rancimat test conditions [J/OL]. Foods, 2019, 8(7): 236 [2022-04-01]. <https://doi.org/10.3390/foods8070236>.
- [14] WANG M, CHEN J, JING B, et al. Analysis of reaction kinetics of edible oil oxidation at ambient temperature by FTIR spectroscopy [J/OL]. Eur J Lipid Sci Technol, 2020, 122(6): 1900302 [2022-04-01]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201900302>.
- [15] YU X, LI Q, SUN D, et al. Determination of the peroxide value of edible oils by FTIR spectroscopy using polyethylene films [J]. Anal Meth, 2015, 7(5): 1727-1731.
- [16] MAO X, CHEN W, HUYAN Z, et al. Impact of linolenic acid on oxidative stability of rapeseed oils [J]. J Food Sci Technol, 2020, 57(9): 3184-3192.
- [17] RABIEJ - KOZIOŁ D, KRZEMŃSKI M P, SZYDŁOWSKA - CZERNIAK A. Steryl sinapate as a new antioxidant to

- improve rapeseed oil quality during accelerated shelf life [J/OL]. *Materials*, 2021, 14(11): 3092[2022-04-01]. <https://doi.org/10.3390/ma14113092>.
- [18] CAO J, LI C, LIU R, et al. Combined application of fluorescence spectroscopy and chemometrics analysis in oxidative deterioration of edible oils [J]. *Food Anal Meth*, 2017, 10(3): 649-658.
- [19] XU L, YU X, LIU L, et al. A novel method for qualitative analysis of edible oil oxidation using an electronic nose [J]. *Food Chem*, 2016, 202: 229-235.
- [20] BURATTI S, MALEGORI C, BENEDETTI S, et al. E-nose, e-tongue and e-eye for edible olive oil characterization and shelf life assessment: a powerful data fusion approach [J]. *Talanta*, 2018, 182: 131-141.
- [21] MANNEKOTE J K, KAILAS S V. Experimental investigation of coconut and palm oils as lubricants in four-stroke engine [J]. *Tribol Online*, 2011, 6(1): 76-82.
- [22] JOHN J, BHATTACHARYA M, RAYNOR P C. Emulsions containing vegetable oils for cutting fluid application [J]. *Colloids Surf A*, 2004, 237(1/2/3): 141-150.
- [23] NIK W W, ANI F, MASJUKI H, et al. Rheology of bio-edible oils according to several rheological models and its potential as hydraulic fluid [J]. *Ind Crops Prod*, 2005, 22(3): 249-255.
- [24] OLSZAK A, OSOWSKI K, MUSIALEK I, et al. Application of plant oils as ecologically friendly hydraulic fluids [J/OL]. *Appl Sci - Basel*, 2020, 10(24): 9086[2022-04-01]. <https://doi.org/10.3390/app10249086>.
- [25] ARUMUGAM S, CHENGAREDDY P, SRIRAM G. Synthesis, characterisation and tribological investigation of vegetable oil-based pentaerythryl ester as biodegradable compressor oil [J]. *Ind Crops Prod*, 2018, 123: 617-628.
- [26] ABDELMALIK A A, ABBOTT A P, FOTHERGILL J C, et al. Synthesis of a base-stock for electrical insulating fluid based on palm kernel oil [J]. *Ind Crops Prod*, 2011, 33(2): 532-536.
- [27] TRAJANO M F, MOURA E I F, RIBEIRO K S B, et al. Study of oxide nanoparticles as additives for vegetable lubricants [J]. *Mater Res*, 2014, 17: 1124-1128.
- [28] ALIAS N H, YUNUS R, IDRIS A, et al. Effects of additives on oxidation characteristics of palm oil-based trimethylolpropane ester in hydraulics applications [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2009, 111(4): 368-375.
- [29] CANALE L D, FERNANDES M R, AGUSTINHO S C M, et al. Oxidation of vegetable oils and its impact on quenching performance [J]. *Int J Mater Prod Technol*, 2005, 24(1/2/3/4): 101-125.
- [30] RAO K M P, PRABHU K N. Assessment of cooling performance of neem oil for distortion control in heat treatment of steel [J]. *J Mater Eng Perform*, 2020, 29(9): 6033-6043.
- [31] XU Y, QIAN S, LIU Q, et al. Oxidation stability assessment of a vegetable transformer oil under thermal aging [J]. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul*, 2014, 21(2): 683-692.
- [32] GAINULLINA L R, TUTUBALINA V P. Improving the performance of transformer oil using individual sulfides [J]. *Therm Eng*, 2020, 67(3): 185-188.
- [33] CERNY J, STRNAD Z, SEBOR G. Composition and oxidation stability of SAE 15W-40 engine oils [J]. *Tribol Int*, 2001, 34(2): 127-134.
- [34] FARFAN-CABRERA L I, GALLARDO-HERNANDEZ E A, PEREZ-GONZALEZ J, et al. Effects of *Jatropha* lubricant thermo-oxidation on the tribological behaviour of engine cylinder liners as measured by a reciprocating friction test [J]. *Wear*, 2019, 426: 910-918.
- [35] 马壮. 植物油基润滑油基础油的合成及性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2020.
- [36] 蔡慕颖. 麻疯树油基可生物降解润滑油基础油的制备及性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [37] SINGH R K, KUKRETY A, SINGH A K. Study of novel ecofriendly multifunctional lube additives based on pentaerythritol phenolic ester [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2(8): 1959-1967.
- [38] KASHYAP A, HARSHA A P. Tribological studies on chemically modified rapeseed oil with CuO and CeO₂ nanoparticles [J]. *Proc Inst Mech Eng Part J - J Eng Tribol*, 2016, 230(12): 1562-1571.
- [39] LIU Z, SHARMA B K, ERHAN S Z, et al. Oxidation and low temperature stability of polymerized soybean oil-based lubricants [J]. *Thermochim Acta*, 2015, 601: 9-16.
- [40] SHOMCHOAM B, YOOSUK B. Eco-friendly lubricant by partial hydrogenation of palm oil over Pd/γ-Al₂O₃ catalyst [J]. *Ind Crops Prod*, 2014, 62: 395-399.
- [41] KREIVAITIS R, PADGURSKAS J, GUMBYTE M, et al. The thermal stability of rapeseed oil as a base stock for environmentally friendly lubricants [J]. *Mechanika*, 2014(3): 338-343.
- [42] RATUSZ K, POPIS E, CIEMNIEWSKA-ZYTKIEWICZ H, et al. Oxidative stability of camelina (*Camelina sativa* L.) oil using pressure differential scanning calorimetry and Rancimat method [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 126(1): 343-351.
- [43] ALMOSELHY R. Comparative study of vegetable oils oxidative stability using DSC and Rancimat methods [J]. *Egypt J Chem*, 2021, 64(1): 299-312.

- 5145 - 5154.
- [6] KNOTHE G, RAZON L F. Biodiesel fuels[J]. Prog Energy Combust, 2017, 58: 36 - 59.
- [7] MARCHETTI J M, MIGUEL V U, ERRAZU A F. Possible methods for biodiesel production [J]. Renew Sust Energ Rev, 2007, 11(6): 1300 - 1311.
- [8] 陈冠益, 夏晒歌, 李婉晴, 等. 面向碳中和的生物柴油制备及应用研究进展[J]. 太阳能学报, 2022, 43(9): 343 - 353.
- [9] 胡兴翠, 刘建华. 微生物脂肪酶特性及工业应用[J]. 基因组学与应用生物学, 2019, 38(8): 3572 - 3579.
- [10] TAN T W, LU J K, NIE K L, et al. Biodiesel production with immobilized lipase: a review [J]. Biotechnol Adv, 2010, 28(5): 628 - 634.
- [11] 居乃琥. 酶工程研究和酶工程产业的新进展(II): 国内外酶制剂工业的现状、发展趋势和对策建议[J]. 食品与发酵工业, 2000(4): 38 - 43.
- [12] 赵书范, 李琪, 聂红梅, 等. 黑曲霉脂肪酶基因的克隆及其在黑曲霉中的同源表达[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(9): 14 - 19.
- [13] 汪小锋, 王俊, 杨江科, 等. 微生物发酵生产脂肪酶的研究进展[J]. 生物技术通报, 2008(4): 47 - 53.
- [14] 孙宏丹, 孟秀香, 贾莉, 等. 微生物脂肪酶及其相关研究进展[J]. 大连医科大学学报, 2001(4): 292 - 295.
- [15] 韩生义, 赵淑琴, 刘晓丽, 等. 一株碱性脂肪酶产生菌的筛选、鉴定及酶学性质研究[J]. 甘肃农业大学学报, 2017, 52(1): 119 - 125.
- [16] 郭晓军, 郭威, 袁洪水, 等. 一株饲用产脂肪酶芽孢杆菌的筛选及其紫外诱变育种[J]. 中国饲料, 2015(12): 27 - 29.
- [17] 赵兴秀, 赵长青, 何义国, 等. 高产脂肪酶菌株的筛选及产酶条件研究[J]. 食品与机械, 2016, 32(3): 16 - 19, 76.
- [18] 柏晓辉, 刘孝莲, 刘娣, 等. 一株黄精内生菌的分离鉴定及抑菌活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2018, 30(5): 777 - 782.
- [19] 王蕾, 张培玉, 李江. 热泉菌 *Bacillus* sp. BI-3 产高温脂肪酶的发酵条件优化[J]. 中国油脂, 2017, 42(1): 104 - 108.
- [20] 王慧芳, 王雅琴, 刘春国. 三种脂肪酶活力测定方法的比较及改进[J]. 化学与生物工程, 2007(8): 72 - 75.
- [21] 余新松, 邵建扬, 孙春巧, 等. 一株产耐高温蛋白酶蜡样芽孢杆菌的分子鉴定和酶学性质研究[J]. 核农学报, 2020, 34(8): 1698 - 1704.
- [22] 马抒晗, 张玮佳, 吴茜, 等. 高产脂肪酶菌株的筛选鉴定及酶学、转酯特性[J]. 应用与环境生物学报, 2014, 20(4): 602 - 608.
- [23] DANAVATE V, JINJALA J, KEHARIA H, et al. Production, partial purification and characterization of organic solvent tolerant lipase from *Burkholderia multivorans* V2 and its application for ester synthesis[J]. Bioresour Technol, 2009, 100(13): 3374 - 3381.
- [24] UTTATREE S, WINAYANUWATTIKUN P, CHAROE - NPANICH J. Isolation and characterization of a novel thermophilic - organic solvent stable lipase from *Acinetobacter baylyi* [J]. Appl Biochem Biotechnol, 2010, 162(5): 1362 - 1376.
- [25] 夏宇, 周文, 邓学良, 等. 脂肪酶高产菌株的筛选及产酶条件优化[J]. 中南林业科技大学学报, 2013, 33(9): 116 - 120.
- [26] 张传丽, 孙会刚, 崔珏, 等. 高产脂肪酶菌株的筛选及其酶学性质分析[J]. 食品科技, 2019, 44(11): 30 - 35.
- [27] 桑鹏, 刘林波, 陈贵元, 等. 大理弥渡热泉耐热脂肪酶产生菌的筛选及其酶活性研究[J]. 中国饲料, 2020(3): 27 - 31.
- [47] TAN K H, CHAM H Y, AWALA H, et al. Effect of extra - framework cations of LTL nanozeolites to inhibit oil oxidation [J]. Nanoscale Res Lett, 2015, 10(1): 1 - 12.
- [48] MORENO K J, HERNÁNDEZ - SIERRA M T, BÁEZ J E, et al. On the tribological and oxidation study of xanthophylls as natural additives in castor oil for green lubrication [J/OL]. Materials, 2021, 14(18): 5431 [2022 - 04 - 01]. <https://doi.org/10.3390/ma14185431>.
- [49] KUMAR G, GARG H C, GIJAWARA A. Experimental investigation of tribological effect on vegetable oil with CuO nanoparticles and ZDDP additives [J]. Ind Lubr Tribol, 2019, 71(3): 499 - 508.

(上接第 60 页)