

没食子酸丙酯对牛油氧化稳定性及抗氧化能力的影响

张远鹏¹, 高盼^{1,2}, 王澍³, 殷娇娇¹, 钟武^{1,2}, 张燕鹏¹

(1. 武汉轻工大学 食品科学与工程学院, 武汉 430023; 2. 国家市场监督管理总局重点实验室(食用油质量与安全), 武汉 430023; 3. 武汉食品化妆品检验所, 武汉 430012)

摘要:为了探究天然抗氧化剂在动物油脂中的应用,向牛油中添加不同量(0.02~0.10 g/kg)没食子酸丙酯(PG),对其进行 Schaal 烘箱实验,分别测定加速氧化 15 d 牛油理化指标、脂肪酸组成及加速氧化过程中 DPPH 自由基清除能力,考察 PG 对牛油氧化稳定性和抗氧化能力的影响,并采用主成分分析得到最佳 PG 添加量。结果表明:加速氧化 15 d,PG 添加量为 0.04 g/kg 时牛油的酸值和 *p*-茴香胺值最低,PG 添加量为 0.10 g/kg 时牛油的过氧化值最低;加速氧化初期添加 PG 牛油的 DPPH 自由基清除能力较未添加 PG 牛油的高,但随着加速氧化时间的延长,添加 PG 牛油的 DPPH 自由基清除能力呈显著下降的趋势,3 d 后与未添加 PG 牛油无明显差异;添加 PG 对牛油脂肪酸组成无显著影响;主成分分析结果表明 PG 添加量为 0.04 g/kg 的牛油综合得分最高。综上,PG 可提高牛油的短期抗氧化能力,最佳 PG 添加量为 0.04 g/kg。

关键词:牛油;氧化稳定性;抗氧化能力;没食子酸丙酯

中图分类号:TS225.2;TS221

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2025)08-0104-05

Effect of propyl gallate on oxidant stability and antioxidant capacity of tallow

ZHANG Yuanpeng¹, GAO Pan^{1,2}, WANG Shu³, YIN Jiaojiao¹,
ZHONG Wu^{1,2}, ZHANG Yanpeng¹

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;
2. National Key Laboratory for Market Regulation (Edible Oil Quality and Safety), Wuhan 430023,
China; 3. Wuhan Institute for Food and Cosmetic Control, Wuhan 430012, China)

Abstract:To investigate the application of natural antioxidants in animal fats, different dosage (0.02 – 0.10 g/kg) of propyl gallate (PG) were added to tallow and subjected to accelerated oxidation in a Schaal oven. The physicochemical properties and fatty acid composition of the tallow were determined after 15 d of accelerated oxidation, and the DPPH radical scavenging capacity was evaluated during the accelerated oxidation process to evaluate the effects of PG on the oxidant stability and antioxidant capacity of tallow. Principal component analysis was used to determine the optimal dosage of PG. The results showed that after 15 d of accelerated oxidation, tallow with 0.04 g/kg PG had the lowest acid value and *p*-anisidine value, while tallow with 0.10 g/kg PG had the lowest peroxide value. The DPPH radical scavenging capacity of tallow adding PG was higher than that of tallow without PG at the beginning of the accelerated oxidation process. However, as the accelerated oxidation time increased, the DPPH radical scavenging ability of tallow adding PG significantly decreased. After 3 d of accelerated oxidation, there was no significant difference between the tallow adding PG and the tallow without PG in terms of DPPH radical scavenging capacity. The fatty acid composition of tallow did not change significantly with the addition of PG. Principal component analysis indicated that tallow with 0.04 g/kg PG had the highest

overall score. In conclusion, PG can enhance the short-term antioxidant capacity of tallow, the optimal dosage of PG is 0.04 g/kg.

Key words: tallow; oxidant stability; antioxidant capacity; propyl gallate

收稿日期:2024-05-14;修回日期:2025-04-20

作者简介:张远鹏(2000),男,硕士研究生,研究方向为油脂及植物蛋白(E-mail) zyp200018@163.com。

通信作者:高盼,副教授,博士(E-mail) gaopan925@163.com。

油脂是人类饮食中的关键营养成分之一,对维持人体正常生理功能具有重要作用^[1]。牛油作为一种受欢迎的动物油脂,在我国年产量达到 180 万 t,市值超过 1 700 亿元,并在全球市场中占据了 45% 的份额,但规模较大的企业较少,年产值达到 1 000 万元的企业仅占少数^[2]。牛油具有特殊香味和口感,被广泛应用于食品及食品加工过程中^[3]。然而,牛油中含有 30% 以上的不饱和脂肪酸,在空气中易被氧化^[3],影响牛油感官^[4-5]和理化特性,因此在工业生产中需添加抗氧化剂以保持其品质和延长保存期。

没食子酸丙酯(PG)是以没食子酸与丙醇为原料通过化学法或生物催化法合成的一种低毒且环保的抗氧化剂^[6]。PG 被联合国粮农组织及世界卫生组织等多家国际机构批准使用^[7],我国 GB 2760—2024《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》规定,PG 在脂肪和油中的最大使用量为 0.1 g/kg(以油脂中的含量计)。研究表明,PG 的抗氧化活性优于丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)和特丁基对苯二酚(TBHQ)等合成抗氧化剂^[8]。PG 可有效减缓脂肪氧化,提升食品的保存品质。不同食品中 PG 的适宜添加量不同,例如:0.2% 的 PG 溶液对鲜切生姜的保鲜效果最佳^[9],0.5 mmol/L 的 PG 溶液浸泡处理则显著改善了薄皮甜瓜的氧化损伤情况^[10]。因此,适宜的 PG 添加量对延长食品保存期具有重要意义。

尽管关于 PG 在不同类型油脂中的应用已有广泛研究^[11],但 PG 对牛油抗氧化效果的研究仍较少。因此,本文采用 Schaal 烘箱实验,考察 PG 对牛油氧化稳定性及抗氧化能力的影响,并运用主成分分析法获取 PG 的最佳添加量,以期为牛油的抗氧化处理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

牛油(精炼一级),四川航佳生物科技有限公司;PG(纯度 98%),河南如意生物科技有限公司;乙醚(分析纯)、三氯甲烷(分析纯)、硫代硫酸钠(分析纯)、95% 乙醇(分析纯)、可溶性淀粉(分析纯)、乙酸乙酯(分析纯)、碘化钾(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;异丙醇(分析纯)、冰乙酸(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;茴香胺(纯度 ≥99%),上海麦克林生化科技股份有限公司;异辛烷(分析纯)、正己烷(色谱纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钠(分析纯),天津市永大

化学试剂有限公司;1,1-二苯基-2-苦基肼(DPPH,纯度 ≥98%),37 种脂肪酸甲酯标准品,上海源叶生物科技有限公司;甲醇(分析纯),湖北弗顿科学技术有限公司;水溶性生育酚(Trolox,纯度 ≥97%),Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司。

1.1.2 仪器与设备

SB25-12 DTD 型超声波清洗器,宁波新芝生物科技股份有限公司;DHG-9245A 型电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;UV755B 型紫外可见分光光度计,上海佑科仪器仪表有限公司;FA224 分析天平,常州市幸运电子设备有限公司;VORTEX-5 型旋涡混合器,海门市其林贝尔仪器制造有限公司;ZBR-E811 型数显恒温水浴锅,邦西仪器科技(上海)有限公司;Agilent 7890A 型气相色谱仪,Agilent Technologies 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 Schaal 烘箱实验

分别称取一定量的 PG 于 500.0 g 牛油中,超声溶解 10 min,得到 PG 添加量分别为 0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 g/kg 的油样。称取 10 g 添加 PG 的牛油于烧杯中,用保鲜膜密封,在 60 ℃ 的恒温烘箱中储存,以不加 PG 的牛油作为空白对照,每隔 8 h 进行搅拌振荡,储存 15 d 后取样测定其理化指标,每隔 3 d 取样测定 DPPH 自由基清除能力。

1.2.2 牛油理化指标的测定

酸值,参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》中冷溶剂指示剂滴定法测定;过氧化值,参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》中滴定法测定;茴香胺值($p-AV$),参照 GB/T 24304—2009《动植物油脂 茴香胺值的测定》测定。

1.2.3 DPPH 自由基清除能力的测定

取 0.15 g 牛油于 20 mL 的棕色试剂瓶中,加入 10 mL 甲醇溶液,溶解振荡后配制成质量浓度 15 mg/mL 的油样。移取 2.0 mL 油样与 2.0 mL DPPH-甲醇溶液混合,在暗处反应 2 h 后,在 517 nm 处测定其吸光值(A_1),同时在 517 nm 处测定 2.0 mL DPPH-甲醇溶液+2.0 mL 甲醇溶液吸光值(A_2)和 2.0 mL 油样+2.0 mL 甲醇溶液吸光值(A_3),按公式(1)计算 DPPH 自由基清除率(Y)。

$$Y = \frac{A_2 - A_1 + A_3}{A_2} \times 100\% \quad (1)$$

用甲醇溶液配制不同质量浓度的生育酚标准溶液,按上述方法测定其 DPPH 自由基清除率,以生育酚质量浓度为横坐标,其 DPPH 自由基清除率为纵

坐标,绘制标准曲线并得到标准曲线回归方程,将油样的 DPPH 自由基清除率代入标准曲线回归方程中计算油样的生育酚当量抗氧化活性,结果以 $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ 表示^[12]。

1.2.4 脂肪酸组成的测定

采用气相色谱法测定牛油脂肪酸组成及相对含量。称取 0.1 g 油样,加入 1 mL 0.5 mol/L 氢氧化钠-甲醇溶液和 4 mL 正己烷,振荡涡旋,使其充分混合溶解,静置 15 min 分层后,吸取上清液于并过 0.22 μm 有机滤膜于收集瓶中待气相色谱测定。色谱条件:分流比 20:1;其他条件均参考 GB 5009.168—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》中的第一法内标法。

1.2.5 数据处理

每个样品至少测定 3 次,采用 Excel 和 Origin 软件对数据进行整理分析,采用 SPSS 软件进行主成分分析。

2 结果与分析

2.1 PG 对牛油氧化稳定性的影响

2.1.1 对牛油酸值的影响

酸值是衡量油脂氧化酸败程度的一个重要指标。加速氧化 15 d 不同 PG 添加量牛油的酸值如图 1 所示。

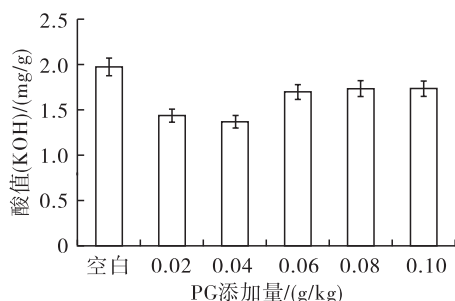


图 1 加速氧化 15 d 不同 PG 添加量牛油的酸值

Fig.1 Acid value of tallow with different PG dosage after accelerated oxidation for 15 d

由图 1 可知,加速氧化 15 d 后,6 组牛油酸值(KOH)的范围为 1.34 ~ 1.98 mg/g,均在 GB 10146—2015《食品安全国家标准 食用动物油脂》的规定范围内($\leq 2.5\text{ mg/g}$)。随着 PG 添加量的增加,牛油酸值先下降,在 PG 添加量为 0.04 g/kg 降至最低后又呈上升的趋势。PG 添加量超过 0.04 g/kg 牛油酸值上升可能是由于抗氧化剂浓度达到其临界胶束浓度值时,抗氧化剂会发生团聚,使其迁移性下降,进而降低抗氧化效果^[13-14]。与空白组相比,添加 PG 能显著降低牛油的酸值,加速氧化 15 d 时,空白组牛油酸值(KOH)为 1.98 mg/g,而添加了

PG 牛油的酸值(KOH)仅为 1.34 ~ 1.74 mg/g,这可能是由于 PG 中的酚羟基发挥了作用,减少了脂肪酸的氧化分解,从而降低了酸值的上升速度。

2.1.2 对牛油过氧化值的影响

过氧化值是衡量油脂氧化酸败程度的一个重要指标^[15]。加速氧化 15 d 不同 PG 添加量牛油的过氧化值如图 2 所示。

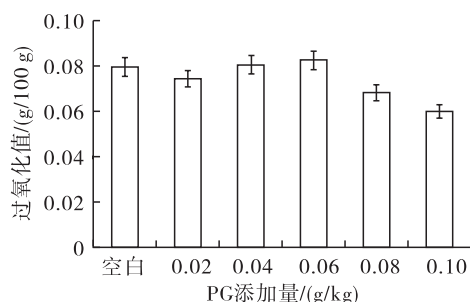


图 2 加速氧化 15 d 不同 PG 添加量牛油的过氧化值

Fig.2 Peroxide value of tallow with different PG dosage after accelerated oxidation for 15 d

由图 2 可知,加速氧化 15 d 后,6 组牛油过氧化值的范围为 0.06 ~ 0.09 g/100 g,均在 GB 10146—2015 的规定范围内($\leq 0.20\text{ g/100 g}$)。随着 PG 添加量的增加,加速氧化 15 d 牛油的过氧化值呈现先上升后下降的趋势,且 0.06 g/kg PG 组牛油过氧化值与空白组相近,而 PG 添加量在 0.08 ~ 0.10 g/kg 时,过氧化值降低,可能是氢过氧化物进一步氧化生成了醛、酮类物质^[16]。

2.1.3 对牛油 p -AV 的影响

p -AV 是反映油脂中次级氧化产物如醛、酮含量的指标,这些化合物通常在脂肪酸的初级氧化产物(氢过氧化物)分解后形成,对油脂的风味和品质具有显著的负面影响,因此控制 p -AV 是延长油脂产品货架期的关键。加速氧化 15 d 不同 PG 添加量牛油的 p -AV 如图 3 所示。

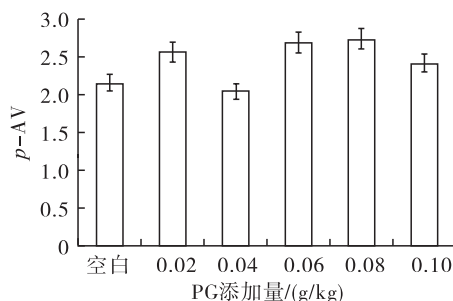


图 3 加速氧化 15 d 不同 PG 添加量牛油的 p -AV

Fig.3 p -AV of tallow with different PG dosage after accelerated oxidation for 15 d

由图 3 可知,加速氧化 15 d 后,6 组牛油的 p -AV 有明显差别,添加量为 0.02、0.06、0.08、0.10 g/kg

PG 牛油的 $p - AV$ 较空白组的高。PG 添加量为 0.04 g/kg 时,加速氧化 15 d 牛油的 $p - AV$ 较空白组的低,在整个实验周期内显示出较好的稳定性。

2.2 PG 对牛油抗氧化能力的影响

加速氧化过程中不同 PG 添加量牛油的 DPPH 自由基清除能力见图 4。

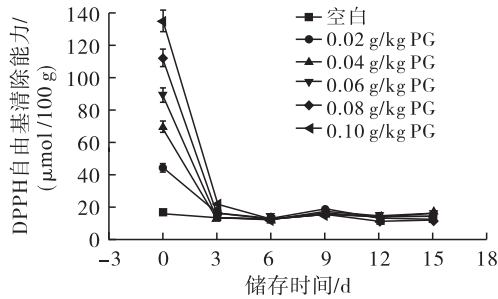


图 4 PG 添加量对牛油 DPPH 自由基清除能力的影响

Fig.4 DPPH radical scavenging capacity of tallow with different PG dosage

表 1 加速氧化 15 d 不同 PG 添加量牛油的脂肪酸组成与含量

Table 1 Fatty acid composition and relative content of tallow with different PG dosage after accelerated oxidation for 15 d

脂肪酸	相对含量/%					
	空白	0.02 g/kg PG	0.04 g/kg PG	0.06 g/kg PG	0.08 g/kg PG	0.10 g/kg PG
C14:0	3.17	3.21	3.32	3.32	3.38	3.36
C16:0	25.76	25.16	25.53	25.86	25.53	25.58
C16:1	2.35	2.06	2.39	2.19	2.58	2.62
C17:0	1.65	1.83	1.61	1.64	1.75	1.64
C18:0	26.51	26.76	25.21	25.47	25.69	25.25
C18:1	36.63	36.73	37.00	36.87	36.47	36.92
C18:2	3.56	3.82	4.32	4.24	4.12	4.23
C18:3	0.28	0.28	0.35	0.34	0.36	0.34
SFA	57.10	56.96	55.67	56.30	56.35	55.82
UFA	42.82	42.90	44.07	43.63	43.53	44.12

由表 1 可知,牛油中饱和脂肪酸(SFA)含量丰富,主要为棕榈酸(C16:0)和硬脂酸(C18:0),而不饱和脂肪酸(UFA)以油酸(C18:1)为主,亚油酸(C18:2)、棕榈油酸(C16:1)含量较低,亚麻酸(C18:3)含量最低。牛油中较高的 SFA 有助于其在较高温度下保持稳定,而 UFA 虽然容易氧化,却是提供健康益处的重要来源。不同 PG 添加量的牛油加速氧化 15 d 脂肪酸组成之间无明显差异,这与刘雁飞等^[18]在牡蛎中的研究结果相似。

2.4 主成分分析

为了更好地评价 PG 对牛油氧化稳定性及抗氧化能力的影响,以酸值、过氧化值、 $p - AV$ 、DPPH 自由基清除能力为变量,对其进行标准化处理后,采用 SPSS 软件对不同 PG 添加量的牛油指标进行主成分分析,得到不同 PG 添加量牛油的综合排名。在

由图 4 可知,加速氧化初期,随着 PG 添加量的增加,牛油的 DPPH 自由基清除能力增强。随着加速氧化时间的延长,6 组牛油 DPPH 自由基清除能力整体呈下降趋势,储存 3 d 时 DPPH 自由基清除能力呈显著下降趋势,表明随着储存时间的延长,PG 的抗氧化效果逐渐降低,加速氧化 15 d 时,各组间 DPPH 自由基清除能力差异不大,这表明 PG 虽然具有一定的抗氧化作用,但无法持续发挥高效的 DPPH 自由基清除能力。这可能是因为 PG 与牛油中的其他成分相互作用,影响了抗氧化剂在牛油中分散、迁移^[17]。

2.3 PG 对牛油脂肪酸组成的影响

加速氧化 15 d 不同 PG 添加量的牛油与未添加 PG 的牛油的脂肪酸组成与相对含量见表 1。

SPSS 软件中,对原始数据进行降维和因子分析之后,得到方差贡献表,选择方差贡献率较高的前 3 个主成分进行更为具体的分析。用综合评价指标 F_1 、 F_2 和 F_3 取代原来的 4 个变量。以载荷系数与特征值 1/2 次方的比值作为相应主成分的得分系数,得到的线性关系为: $F_1 = 0.522X_1 - 0.382X_2 + 0.475X_3 + 0.596X_4$; $F_2 = 0.504X_1 + 0.699X_2 - 0.392X_3 + 0.320X_4$; $F_3 = -0.396X_1 + 0.587X_2 + 0.683X_3 + 0.178X_4$ 。以各主成分的贡献率为权重,得到综合得分(F)关系式 $F = 0.551F_1 + 0.242F_2 + 0.207F_3$ 。

不同 PG 添加量牛油的综合得分及排名见表 2。

由表 2 可知,PG 添加量 0.04 g/kg 时牛油综合得分最高,PG 添加量 0.10 g/kg 和 0.02 g/kg 时次之。由此可以确定 PG 添加量 0.04 g/kg 时牛油的氧化稳定性和抗氧化能力最佳。

表2 不同PG添加量牛油的综合得分与排名
Table 2 Comprehensive score and ranking of
tallow with different PG dosage

油样	F_1	F_2	F_3	F	排名
空白	-0.48	-1.69	0.68	-0.53	5
0.02 g/kg PG	-0.02	0.42	-0.93	-0.10	3
0.04 g/kg PG	2.66	0.15	0.28	1.56	1
0.06 g/kg PG	0.09	-0.26	-0.90	-0.20	4
0.08 g/kg PG	-1.51	0.25	-0.35	-0.85	6
0.10 g/kg PG	-0.73	1.12	1.21	0.12	2

3 结论

采用Schaal烘箱实验考察了PG对牛油氧化稳定性及抗氧化能力的影响,并运用主成分分析法得到最佳的PG添加量。结果表明:PG可一定程度降低牛油的酸值、过氧化值和 p -AV,并在短期内提高DPPH自由基清除能力;PG对牛油的脂肪酸组成无显著影响;主成分分析结果表明PG添加量0.04 g/kg时对牛油展现了最优的抗氧化效果。未来研究应进一步探讨PG的抗氧化机制以及在不同类型油脂中的应用效果,以优化其在食品加工和保鲜中的使用策略。

参考文献:

- [1] 周丽凤. 油脂氧化与抗氧化技术[J]. 粮食与食品工业, 2008, 15(5): 24-26.
- [2] 张靓瑶. 老火锅牛油和普通牛油品质特征分析[D]. 四川雅安: 四川农业大学, 2023.
- [3] 王冲, 王俏君, 马国丽, 等. 不同部位牛油脂肪酸组成和挥发性风味成分分析[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(3): 91-97.
- [4] 陈巍元, 王福超, 张华. 动植物油脂分子结构及氧化稳定性研究[J]. 延边大学农学学报, 2021, 43(4): 63-68.
- [5] JIN Y, RAZA J, SONG H, et al. Optimization and preparation of tallow with a strong aroma by mild oxidation[J/OL]. Molecules, 2022, 27(24): 9047[2024-05-14]. <https://doi.org/10.3390/molecules27249047>.
- [6] YANG S J, WANG Y S, ZHANG L D, et al. High-dose

synthetic phenolic antioxidant propyl gallate impairs mouse oocyte meiotic maturation through inducing mitochondrial dysfunction and DNA damage[J]. Environ Toxicol, 2023, 38(8): 1800-1810.

- [7] 刘立华, 刘会媛. 壳聚糖-石墨烯修饰电极检测食用油中没食子酸丙酯[J]. 南开大学学报(自然科学版), 2021, 54(5): 106-112.
- [8] 许晗, 罗志军, 胡鹏刚, 等. 五倍子制备没食子酸丙酯的抗氧化活性研究[J]. 中国酿造, 2017, 36(5): 166-169.
- [9] 丁君, 杨绍兰, 吴昊, 等. 不同浓度的没食子酸丙酯对鲜切生姜保鲜特性的影响[J]. 现代食品科技, 2014, 30(9): 236-240, 279.
- [10] 曹中权, 余璐璐, 徐飞. 没食子酸丙酯处理对薄皮甜瓜采后储藏保鲜的影响[J]. 北方园艺, 2016(5): 148-152.
- [11] NGUYEN V H, LE M N, NGUYEN H B, et al. Propyl gallate[J/OL]. Molbank, 2021(2): M1201[2024-05-14]. <https://doi.org/10.3390/M1201>.
- [12] 郑雨凌. 铁核桃油组成特性及其脂质伴随物抗氧化相互作用机制研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2023.
- [13] 彭密军, 彭胜, 伍钢, 等. 辐射处理对杜仲籽油氧化稳定性影响初探[J]. 食品科学, 2008, 29(9): 135-138.
- [14] 唐杰. 没食子酸及其酯类衍生物的抗氧化机理研究: 分子模拟与实验[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [15] 赵巧, 过世东. 不同抗氧化剂在饲用牛油中的效果比较[J]. 中国油脂, 2010, 35(8): 21-24.
- [16] 程静, 马文红. 浅谈油脂储藏过程中影响过氧化值变化的因素[J]. 粮食与食品工业, 2010, 17(6): 18-19, 23.
- [17] LA J, KIM M J, LEE J. Evaluation of solvent effects on the DPPH reactivity for determining the antioxidant activity in oil matrix[J]. Food Sci Biotechnol, 2021, 30(3): 367-375.
- [18] 刘雁飞, 刘潇阳, 周大勇. 没食子酸及其丙酯对大连湾牡蛎在热风干燥过程中的抗氧化作用[J]. 大连工业大学学报, 2020, 39(2): 86-92.