

人造奶油氧化稳定性的研究进展

秦士博^{1,2}, 徐学兵², 张虹², 毕艳兰¹

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 丰益(上海)生物技术研发中心有限公司, 上海 200137)

摘要:脂质的氧化不仅会降低食品的营养价值,而且会产生不良风味、有害成分。人造奶油是油水体系,其氧化稳定性特点与纯油体系有很大的不同。综述了关于人造奶油氧化稳定性的研究现状,对人造奶油的氧化假说、氧化影响因素和抗氧化剂应用等方面进行了介绍,旨在为延长人造奶油货架期以及加强油包水型乳液的氧化稳定性提供一定的参考。

关键词:人造奶油;影响因素;假说;抗氧化剂;氧化稳定性

中图分类号:TS225.6;TQ641 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)05-0058-05

Advance in oxidative stability of margarine

QIN Shibo^{1,2}, XU Xuebing², ZHANG Hong², BI Yanlan¹

(1. College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. Wilmar (Shanghai) Biotechnology R&D Center Co., Ltd., Shanghai 200137, China)

Abstract: The lipids oxidation not only reduces their nutritional value, but also produces undesirable flavors and harmful components. Margarine contains water, and its oxidation properties are different from lipid system. The current status of lipid oxidation stability of margarine was reviewed, and the oxidation hypothesis, the major factors affecting the oxidation stability of margarine and the antioxidants application were introduced. It provided a guidance for extending shelf life of margarine and improving oxidation stability of water in oil emulsion products.

Key words: margarine; influencing factor; hypothesis; antioxidant; oxidation stability

人造奶油是指以食用动植物油脂及氢化、分提、酯交换油脂中的一种或几种油脂的混合物为主要原料,添加水和其他辅料,经乳化、急冷、捏合而制成的具有类似天然奶油特色的可塑性食用油脂制品^[1],其主要是油包水(W/O)型。我国人造奶油的生产起步较晚,主要应用在食品工业。随着人民生活水平的提高和饮食的多样化,人造奶油的需求量有了较大幅度的增加^[2]。

人造奶油重要的诉求是其加工性能和应用性能,同时也越来越注重营养价值和风味,植物油脂的引入很大程度上增加了人造奶油的营养价值。与天然奶油相比,人造奶油中存在更多的不饱和脂质。

这些不饱和脂质的引入在加强人造奶油营养的同时,也不可避免地导致人造奶油更容易发生氧化变质。氧化变质不仅会造成产品的风味变差,营养物质含量降低,还会产生一些对人体有害的物质,其直接影响是缩短产品的货架期,不能满足加工使用需求^[3-4]。

油脂的氧化分为自动氧化、光氧化和酶促氧化,其中自动氧化在脂质氧化中扮演着最重要的角色^[5]。根据经典的自由基链式反应,脂质的氧化过程分为链引发、链传递和链终止3个阶段。添加抗氧化剂,能够有效干预链引发和链传递过程中自由基的产生^[6]。对于复杂的食品体系,其所含油脂的氧化和抗氧化很复杂。就抗氧化剂而言,在一个有水相存在的乳化体系中,抗氧化剂的极性类型以及作用脂质体系不同,抗氧化剂的抗氧化效果也会有明显的区别。因此,抗氧化剂的选择与乳化体系的形成有千丝万缕的联系。

收稿日期:2019-08-22;修回日期:2020-01-02

作者简介:秦士博(1996),男,在读硕士,研究方向为脂质抗氧化(E-mail)1310759617@qq.com。

通信作者:徐学兵,教授(E-mail)xuxuebing@cn.wilmar-intl.com。

1 乳化体系下脂质氧化与抗氧化的理论模型“极性悖论”和“截止效应”

有关脂质氧化的研究主要集中在纯油和水包油型乳液中的脂质氧化上,而对油包水型乳液的脂质氧化研究较少^[7]。Porter等^[8]提出经典的“极性悖论”,即极性抗氧化剂比非极性抗氧化剂在非极性体系中更有效,与之相反,非极性抗氧化剂比极性抗氧化剂在极性体系中更有效。

Laguerre等^[9]在无生育酚的桐油体系采用完整的绿原酸酯系列(甲基、丁基、十八基、十二烷基、十六烷基、十八烷基和二十烷基),研究疏水性和抗氧化剂活性之间的关系。研究发现随着烷烃链的延长,抗氧化剂的活性也随之增加,但当烷烃链延长至十二烷基时,抗氧化剂的活性突然急剧下降。这种随着链长增加其活性增加,但有临界点(见图1a),超过该临界点其抗氧化活性突然下降的现象,被称为“截止效应”。

“截止效应”是迄今为止在各种生物学和毒理学研究中,几乎所有测试的两性分子的同源系列上观察到的一种现象。在油脂领域,截止效应的引入,很好地为极性悖论的矛盾现象提供了一个理论假说。针对截止效应在油脂界的应用,研究学者提出了3种假设机制^[10]。一是“降低迁移率”,亲脂性抗氧化剂的迁移率会随着烷烃链的延长而降低,从而降低了其向主要氧化位点的移动能力(见图1b)^[11];二是“内部化”,随着烷烃链进一步加长,会使抗氧化剂远离界面层(主要的氧化位点),进入乳液液滴内部,使得其抗氧化活性降低(见图1c)^[12];三是“自聚集”,抗氧化能力的下降,是由于抗氧化剂发生自聚集和长链酚形成了类似胶束的聚集体。这种聚集结构会降低抗氧化剂的迁移效率,使得抗氧化剂远离主要的氧化位点(见图1d)^[13]。

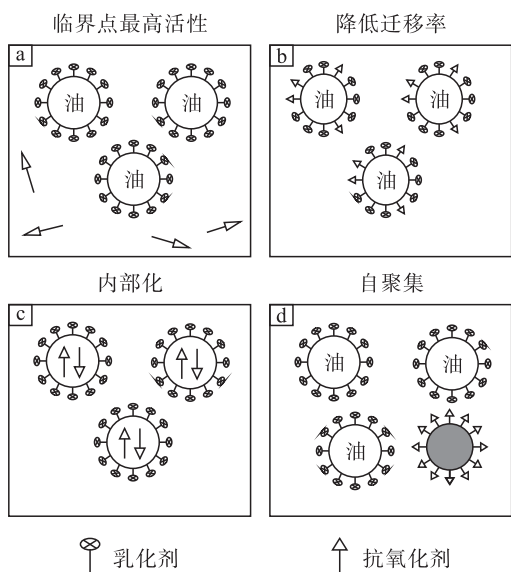


图1 假定的抗氧化剂在乳液体系中的分布

上述3种假说机制可以进一步完善极性悖论,但油脂及其乳化体系(常见乳化体系O/W和W/O,以及更复杂的乳化体系W/O/W和O/W/O)极其复杂。有研究学者指出极性悖论可能仅局限于含有乳化剂的乳液,这也极大地限制了极性悖论的适用性^[14]。

2 人造奶油氧化的影响因素

2.1 金属离子

过渡金属催化是乳液体系中脂质氧化的主要因素之一^[13,15],体系中存在极微量(小于等于微摩尔)过渡金属就能起到有效的催化作用。然而似乎只有发生单电子转移的金属才是活性催化剂,这些金属包括钴、铁、铜、锰、镁和钒等。其中铁、铜作为生活中常见的金属,在油脂的加工运输过程中很容易引入。因此,针对性地控制体系内源性铁、铜离子的含量,对抑制油脂氧化会起到很大的帮助。

2.2 粒径大小

在乳液体系中,乳化剂对于体系的氧化稳定性起着关键性的作用。使用不同的乳化剂制备乳液,会造成粒径大小、表面电荷和界面厚度方面的差异。脂质氧化速率会随着液滴粒径的增大而增加^[16]。但并不是所有的体系都遵循这一规律。如Lee等^[17]使用乳清蛋白分离物合成O/W型纳米乳液,结果显示当乳液液滴粒径减小时脂质氧化速率增加;Sun等^[18]使用乳清蛋白分离物合成鲱鱼油O/W型乳液,得出乳液液滴粒径大小与脂质氧化速率无关的结论。产生上述不同结论,可能原因是与界面区域的抗氧化剂、促氧化剂、底物的分布有关,目前尚不清楚这一机制。可以确定乳液液滴的粒径大小似乎并不是影响其氧化稳定性的主要因素。

2.3 表面电荷

乳化剂水解后会生成不同的离子类型,采用不同的乳化剂制备乳液会赋予乳液液滴不同类型的电荷。在水包油型乳液中,使用阳离子乳化剂会抑制乳液的脂质氧化,而使用阴离子乳化剂会促进乳液的脂质氧化^[19]。

易建华^[7]采用聚甘油聚蓖麻酸酯为基础乳化剂制备W/O型乳液,分别于乳液水相中加入阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)、阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)、非离子表面活性剂聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯(Tween20),考察不同水相乳化剂对W/O型乳液脂质氧化稳定性的影响。研究显示,Tween20对W/O体系脂质氧化无显著性影响。SDS抑制W/O体系脂质氧化,且随含量(0.1%~0.2%)增大,其抑制

作用增强。与之相反,DTAB 加速体系脂质氧化进程,含量(0.1%~0.2%)提高对其促氧化活性无显著性影响。产生这种相反结论的原因,可能与小分子表面活性剂在水相中形成胶束有关。与乳化剂会集中分布到界面区域不同的是,SDS 在乳液水相中会形成带负电胶束,将促氧化的过渡金属阳离子吸引至胶束表面,从而降低油水界面层促氧化剂的浓度,导致脂质氧化速率的降低。Sims 等^[20]在对血红蛋白催化红花籽油 O/W 型乳液氧化的研究中也得出类似的结论。同理,DTAB 会产生促氧化趋势的原因在于,其在 W/O 型乳液水相中形成了带正电的胶束,将过渡金属阳离子排斥到远离胶束的表面,从而增大了促氧化成分在油水界面的浓度。

目前,对乳化剂在不同类型乳液中的作用机制还不够明晰。但可以看出,虽然具有不同电荷的乳化剂会对 O/W 型和 W/O 型乳液的氧化稳定性产生不一致的影响,但乳液液滴的表面电荷类型在乳液的氧化稳定性中起着重要的作用。

2.4 界面厚度

有研究^[21]表明,界面膜可以作为物理屏障,能将脂质底物与水相中的促氧化成分分离。该研究采用 Brij76(聚氧乙烯 10 十八烷基醚)和 Brij700(聚氧乙烯 100 十八烷基醚)合成不同的鲑鱼油 O/W 型乳液。与 Brij76 相比,Brij700 具有其 10 倍的聚氧乙烯基团,因此形成了更厚的界面。结果显示,具

有更厚界面层的 Brij700 乳液会减缓体系中氢过氧化物的分解,并具备较慢的脂质氧化速率。此外 Donnelly 等^[22]研究认为,蛋白质在脂质液滴周围形成相对较厚界面膜的能力是其能够抑制乳液中脂质氧化能力的原因之一。

2.5 其他

除此之外,控制体系中油相的不饱和程度和氢过氧化物含量也很重要。油的品质及其饱和度决定了脂质的氧化风险,这就要求原料油要尽量新鲜^[23]。当脂质一旦开始氧化,体系中氢过氧化物的含量会快速上升,由于氧化是链式反应,即使加入抗氧化剂也很难抑制这一趋势^[5]。出于营养的需求,人造奶油中会含有一定量的不饱和脂肪酸。在固定的脂肪酸组成前提下,尽可能地对原料进行品质控制,减少原料中含有的促氧化因子,对后续人造奶油产品的氧化稳定性起到有利的作用。研究发现游离脂肪酸也会促进乳液体系中脂质的氧化^[24]。这可能是与纯油体系相比,含水乳液体系的氧化稳定性更低的原因之一。

3 抗氧化剂在人造奶油中的应用

除了控制制备原料的内源性金属离子、油脂的不饱和度,选择合适的乳化剂以外,向体系中加入高效的抗氧化剂是一个良好的举措。表 1 列举了部分传统和新型抗氧化剂在人造奶油中的应用。

表 1 传统和新型抗氧化剂在人造奶油中的应用

抗氧化剂	添加量	最佳抗氧化剂	参考文献
油性:迷迭香提取物、V _E 、AP 水性:表没食子儿茶素没食子酸酯	700、400、200 mg/kg 200 mg/kg	表没食子儿茶素没食子酸酯	[25]
油性:α-生育酚、AP 水性:抗坏血酸	200、200 mg/kg 200 mg/kg	抗坏血酸	[27]
油性:混合生育酚、迷迭香提取物 水性:绿茶提取物	600、600 mg/kg 400 mg/kg	绿茶提取物	[28]
油性:茶多酚棕榈酸酯、迷迭香提取物、BHA/BHT、混合生育酚	125、500、 84/84、100 mg/kg	茶多酚棕榈酸酯	[31]
玉米蛋白水解物、抗坏血酸、生育酚	3%、600、200 mg/kg	玉米蛋白水解物 + 抗坏血酸 + 生育酚复配	[32]
仙人掌皮提取物、生育酚	100、100 mg/kg	仙人掌皮提取物	[32]
茴香籽提取物、BHA/BHT	100、75/75 mg/kg	茴香籽提取物	[34]

王玥等^[25]使用油性抗氧化剂迷迭香提取物、V_E、抗坏血酸棕榈酸酯(AP)和水溶性抗氧化剂表没食子儿茶素没食子酸酯,分别加入到纯油和油包水型人造奶油体系,比较 4 种抗氧化剂的抗氧化效果。结果显示,亲水亲油性不同的抗氧化剂在两种

体系中的抗氧化性有明显差异。在人造奶油体系中,0.02% 表没食子儿茶素没食子酸酯的抗氧化效果最好。Yi 等^[26]以富含多不饱和脂肪酸(PUFA)的核桃油为油相合成油包水(W/O)型乳液,向乳液中分别添加 α-生育酚及 6-羟基-2,5,7,8-四甲

基色烷-2-羧酸(Trolox),探究二者对W/O型乳液氧化稳定性影响。结果表明,虽然 α -生育酚与Trolox对W/O型乳液脂质氢过氧化物和己醛的形成都具有抑制作用,但Trolox的抗氧化效果优于 α -生育酚。Filip等^[27]对比了 α -生育酚、抗坏血酸、抗坏血酸棕榈酸酯加入人造奶油中的抗氧化效果。结果显示, α -生育酚的抗氧化效果最差,而水溶性的抗坏血酸表现出最高的抗氧化活性。Han等^[28]对比了混合生育酚、迷迭香提取物及绿茶提取物对人造奶油的抗氧化效果。结果显示,400 mg/kg的绿茶提取物的抗氧化效果最佳。Sun等^[29]也得出相似结论。

Azizkhani等^[30]推荐使用200 mg/kg迷迭香提取物、200 mg/kg生育酚、1 000 mg/kg卵磷脂的复合配方作为TBHQ的替代品,可以保持人造奶油的质量,并延长其保质期。黄生树等^[31]将茶多酚棕榈酸酯、迷迭香提取物、BHA和BHT的混合物(BHA/BHT)以及混合生育酚分别添加到人造奶油中。结果显示,上述几种抗氧化剂在人造奶油中的抗氧化效果顺序为茶多酚棕榈酸酯>迷迭香提取物>BHA/BHT>混合生育酚>空白对照。从抗氧化剂的功效和用量综合考虑,推荐在人造奶油中添加125 mg/kg的茶多酚棕榈酸酯是比较合适的。

新型天然提取物,如仙人掌皮提取物(主要成分羟苯甲酸、羟基肉桂酸和黄酮类化合物)^[32]、蛋白质水解物^[33]以及茴香籽提取物(主要成分黄酮类化合物)^[34]可提高人造奶油的氧化稳定性。与传统抗氧化剂相比,这些新型抗氧化剂在成本和抗氧化活性等方面有独特的优势。然而,出于食品法规的因素,这些新型抗氧化剂成分在实际生产应用上,还会遇到一些阻碍,需要毒性、安全等一系列综合考量。因此,从现有的结论上看,水溶性抗氧化剂对加强人造奶油的氧化稳定性有着很好的效果。并非所有的水溶性抗氧化剂都能提高人造奶油的氧化稳定性,不同抗氧化剂的活性以及作用位点对于脂质氧化是最重要的^[35]。

4 结束语

目前,工业上依旧使用BHA和BHT复配作为应用在人造奶油中的抗氧化剂,出于对其潜在风险的担忧,人工合成抗氧化剂会逐渐退出历史的舞台。茶多酚这种天然的水溶性抗氧化剂的抗氧化效果明显优于BHA和BHT的复配,将在未来的人造奶油工业化生产中扮演重要的角色。由于食品法规的限制,目前可以添加到人造奶油中的天然抗氧化剂仍处于较少水平。而理想中的能高效、作用于主要氧

化位点的抗氧化剂是未来的研究方向。出于营养安全的需求和传统人工合成抗氧化剂隐患的担忧,天然抗氧化剂正逐步受到消费者和食品厂商的关注和青睐,成为抗氧化剂的主要研究热点。相信随着有关脂质氧化理论的进一步完善和新型抗氧化剂的陆续批准应用,人造奶油等产品的货架期也会得到进一步的延长。

参考文献:

- [1] 食品安全国家标准 食用油脂制品:GB 15196—2015[S]. 北京:中国标准出版社,2015.
- [2] 刘元法. 食品专用油脂[M]. 北京:中国轻工业出版社,2017:164-167.
- [3] BERTON-CARABIN C C, ROPERS M H, GENOT C. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: involvement of the interfacial layer[J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2014, 13(5):945-977.
- [4] VILLÈRE A, ROUSSEAU F, BROSSARD C, et al. Sensory evaluation of the odour of a sunflower oil emulsion throughout oxidation[J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2007, 109(1):38-48.
- [5] 沙希迪. 贝雷:油脂化学与工艺学[M]. 王兴国,金青哲,译.6版.北京:中国轻工业出版社,2016:251-317.
- [6] LAGUERRE M, DECKER E J, VILLENEUVE P. Methods for evaluating the potency and efficacy of antioxidants[J]. *Curr Opin Clin Nutr*, 2010, 13(5):518-525.
- [7] 易建华. 分子环境对油包水乳液氧化稳定性影响[D]. 西安:陕西科技大学,2016.
- [8] PORTER W L, BLACK E D, DROLET A M. Use of polyamide oxidative fluorescence test on lipid emulsions: contrast in relative effectiveness of antioxidants in bulk versus dispersed systems[J]. *J Agric Food Chem*, 1989, 37(3):615-624.
- [9] LAGUERRE M, LÓPEZ GIRALDO L J, LECOMTE J, et al. Chain length affects antioxidant properties of chlorogenate esters in emulsion: the cutoff theory behind the polar paradox[J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(23):11335-11342.
- [10] LAGUERRE M, BAYRASY C, PANYA A, et al. What makes good antioxidants in lipid-based systems? The next theories beyond the polar paradox[J]. *Crit Rev Food Sci*, 2015, 55(2):183-201.
- [11] PANYA A, LAGUERRE M, LECOMTE J, et al. Effects of chitosan and rosmarinate esters on the physical and oxidative stability of liposomes[J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(9):5679-5684.
- [12] MEDINA I, LOIS S, ALCANTARA D, et al. Effect of lipophilization of hydroxytyrosol on its antioxidant activity in fish oils and fish oil-in-water emulsions[J]. *J Agric*

- Food Chem, 2009, 57(20):9773 – 9779.
- [13] CHAROEN R, JANGCHUD A, JANGCHUD K, et al. Influence of interfacial composition on oxidative stability of oil – in – water emulsions stabilized by biopolymer emulsifiers[J]. Food Chem, 2012, 131(4): 1340 – 1346.
- [14] STÖCKMANN H, SCHWARZ K, HUYNH – BA T. The influence of various emulsifiers on the partitioning and antioxidant activity of hydroxybenzoic acids and their derivatives in oil – in – water emulsions[J]. J Am Oil Chem Soc, 2000, 77(5): 535 – 542.
- [15] CHENG B, PANYA A, MCCLEMENTS D J, et al. New insights into the role of iron in the promotion of lipid oxidation in bulk oils containing reverse micelles[J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(13):3524 – 3532.
- [16] KARGAR M, SPYROPOULOS F, NORTON I T. The effect of interfacial microstructure on the lipid oxidation stability of oil – in – water emulsions[J]. J Colloid Interf Sci, 2011, 357(2): 527 – 533.
- [17] LEE S J, CHOI S J, LI Y, et al. Protein – stabilized nanoemulsions and emulsions: comparison of physicochemical stability, lipid oxidation, and lipase digestibility [J]. J Agric Food Chem, 2010, 59(1): 415 – 427.
- [18] SUN C, GUNASEKARAN S. Effects of protein concentration and oil – phase volume fraction on the stability and rheology of menhaden oil – in – water emulsions stabilized by whey protein isolate with xanthan gum [J]. Food Hydrocolloid, 2009, 23(1): 165 – 174.
- [19] CHEN B, MCCLEMENTS D J, DECKER E A. Oxidation in different food matrices: how physical structure impacts lipid oxidation in oil – in – water emulsions and bulk oils [M]//Lipid Oxidation. USA: Elsevier Inc., 2013: 129 – 154.
- [20] SIMS R J, FIORITI J A, TRUMBETAS J. Effect of sugars and sugar alcohols on autoxidation of safflower oil in emulsions[J]. J Am Oil Chem Soc, 1979, 56(8): 742 – 745.
- [21] SILVESTRE M P C, CHAIYASIT W, BRANNAN R G, et al. Ability of surfactant headgroup size to alter lipid and antioxidant oxidation in oil – in – water emulsions[J]. J Agric Food Chem, 2000, 48(6): 2057 – 2061.
- [22] DONNELLY J L, DECKER E A, MCCLEMENTS D J. Ironcatalyzed oxidation of menhaden oil as affected by emulsifiers[J]. J Food Sci, 1998, 63(6):997 – 1000.
- [23] MCCLEMENTS D J, DECKER E A. Lipid oxidation in oil – in – water emulsions: impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems [J]. J Food Sci, 2000, 65(8):1270 – 1282.
- [24] YI J, ZHU Z, DONG W, et al. Influence of free fatty acids on oxidative stability in water – in – walnut oil emulsions [J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2013, 115(9): 1013 – 1020.
- [25] 王玥, 王兴国, 张亚飞, 等. 4种天然抗氧化剂对纯油和人造奶油氧化稳定性的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(7):17 – 22.
- [26] YI J, DONG W, ZHU Z, et al. Surfactant concentration, antioxidants, and chelators influencing oxidative stability of water – in – walnut oil emulsions[J]. J Am Oil Chem Soc, 2015, 92(8): 1093 – 1102.
- [27] FILIP V, HRADKOVA I, ŠMIDRKAL J. Antioxidants in margarine emulsions[J]. Czech J Food Sci, 2009, 27: S9 – S11.
- [28] HAN H T, CHA Y J. Shelf life extension of non – dairy cream with the addition of natural antioxidants[J]. J Korean Soc Food Sci Nutr, 2011, 40(5): 747 – 752.
- [29] SUN J, LIU J, WANG Z. Application of tea polyphenols to edible oil as antioxidant by W/O microemulsion[J]. J Disper Sci Technol, 2015, 36(11): 1539 – 1547.
- [30] AZIZKHANI M, ZANDI P. Effect of some natural antioxidant mixtures on margarine stability[J]. Pak J Agric Sci, 2010, 47(2): 140 – 146.
- [31] 黄生树, 孙雁. 抗氧化剂对人造奶油氧化稳定性的影响[J]. 中国食品添加剂, 2016(3):143 – 145.
- [32] CHOUGUI N, DJERROUD N, NARAOU F, et al. Physicochemical properties and storage stability of margarine containing *Opuntia ficus – indica* peel extract as antioxidant[J]. Food Chem, 2015, 173:382 – 390.
- [33] 姬颖洁. 蛋白水解物提高人造奶油贮藏稳定性的研究[D]. 江苏 无锡:江南大学, 2010.
- [34] MAHDI Y, BASSIRI R. Evaluation of the antioxidant potential of fennel seed extract as compared to the synthetic antioxidants in margarine under accelerated storage condition [J]. J Fbt Iau, 2015,5(1):63 – 68.
- [35] WANG S, WU S, LIU S. Integration of (+) – catechin and β – sitosterol to achieve excellent radical – scavenging activity in emulsions[J]. Food Chem, 2019, 272: 596 – 603.