

不同添加量阿魏酸酰胺类物质在大豆油煎炸体系中抗氧化性能的评价

金文华,张晋芳,高亮,王兴国,王小三

(江南大学食品学院,食品安全与质量控制协同创新中心,江苏无锡214122)

摘要:比较不同阿魏酸苯乙酰胺和阿魏酸酪酰胺添加量的大豆油在煎炸过程中酸值、极性物质含量和脂肪酸组成的变化,考察阿魏酸苯乙酰胺和阿魏酸酪酰胺在煎炸过程中的抗氧化性能。结果表明,阿魏酸苯乙酰胺和阿魏酸酪酰胺的最佳添加量均为500 mg/kg,可有效抑制煎炸油酸值、极性物质含量的升高和亚油酸、亚麻酸的氧化降解。

关键词:阿魏酸苯乙酰胺;阿魏酸酪酰胺;抗氧化剂;煎炸体系;酸值;极性物质

中图分类号:TS221;TS227

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2021)05-0089-05

Evaluation of antioxidative properties of ferulic acid amides with different dosages in frying system of soybean oil

JIN Wenhua, ZHANG Jinfang, GAO Liang, WANG Xingguo, WANG Xiaosan

(Collaborative Innovation Center of Food Safety and Quality Control in Jiangsu Province, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: The changes of acid value, polar substances content and fatty acid composition of soybean oil with different dosages of feruloylphenethylamine (FRP) and feruloyltyramine (FTP) during frying in soybean oil were compared, and the antioxidation properties of FRP and FTP were studied in frying system. The results showed that the soybean oil added with FRP or FTP with dosage 500 mg/kg had the best antioxidation property, which could effectively inhibit the increase of acid value, polar substances content and the oxidative degradation of linoleic acid and linolenic acid in frying oil.

Key words: feruloylphenethylamine; feruloyltyramine; antioxidant; frying system; acid value; polar substances

阿魏酸作为一种具有良好抗氧化活性的天然抗氧化剂被广泛应用于食品中。但阿魏酸热稳定性差,无法在煎炸温度下发挥其抗氧化活性。研究表明,阿魏酸衍生物的抗氧化活性和热稳定性都显著

优于阿魏酸^[1],且阿魏酸酰胺类物质的耐热温度均在200℃以上^[2]。很早就在自然界中发现了阿魏酸酰胺类物质,这其中主要包括阿魏酸苯乙酰胺和阿魏酸酪酰胺^[3]。目前大量研究报道了阿魏酸酰胺类物质在煎炸过程中的应用^[4-6],而很少报道其在煎炸过程中的抗氧化能力^[7-8]。

在食品工业中,抗氧化剂的添加量有严格的规范,抗氧化剂的过量添加会增加对人体健康的危害^[9-11],且由于不同抗氧化剂抗氧化机理的差异,其抗氧化效果与其添加量有着密切的关联。本研究以大豆油为煎炸油,评价了不同添加量的阿魏酸苯乙酰胺和阿魏酸酪酰胺在煎炸体系中的抗氧化性

收稿日期:2020-05-22;修回日期:2021-01-17

基金项目:青年科学基金项目(31701559)

作者简介:金文华(1998),女,在读本科,专业为食品科学与工程(E-mail)wenhuajin@outlook.com;张晋芳(1993),女,在读硕士,研究方向为脂质科学与技术(E-mail)zhangjinfang1801@163.com。金文华与张晋芳共同为第一作者。

通信作者:王小三,副教授,硕士生导师(E-mail)wxstongxue@163.com。

能,通过比较酸值、极性物质含量和脂肪酸组成,确定了抗氧化剂最佳添加量,对于扩大阿魏酸酰胺类物质在食品工业中的应用具有重要意义。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

一级大豆油(未添加抗氧化剂),由汇福粮油提供;可溶性淀粉、葡萄糖、硅胶 60(0.063 ~ 0.212 mm)、氢氧化钾和无水硫酸钠,上海国药试剂公司;色谱级正己烷、甲醇、四氢呋喃,百灵威科技有限公司;37种脂肪酸甲酯混合标准品, Sigma 公司;阿魏酸苯乙酰胺(FRP)和阿魏酸酞酰胺(FTP),纯度均为95%,由实验室制备。

YF-81单缸单筛电炸炉,广州市粤顺西厨设备有限公司;EL 204电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;E304不锈钢茶叶滤网(6.7 cm平底漏);C-MAG HS 4加热磁力搅拌器,艾卡(广州)仪器设备有限公司;Styragel HR 0.5体积排阻凝胶色谱柱,Waters公司;Agilent 7820A气相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 不同阿魏酸酞基抗氧化剂添加量大豆油的配制^[8]

将0.200 g阿魏酸酞基抗氧化剂加入未添加抗氧化剂的100 g大豆油中,采用超声加热辅助溶解,在超声温度为50℃下配制成含量为2 000 mg/kg的母液。然后分别称取10、25、40 g母液于90、75、60 g未添加抗氧化剂的大豆油中,从而获得阿魏酸酞基抗氧化剂添加量分别为200、500、800 mg/kg的大豆油。

1.2.2 配方食物的制作及煎炸实验

配方食物的制作参照张晋芳^[8]的方法:称取40 g马铃薯淀粉、10 g葡萄糖、10 g硅胶,加入40 mL煮开放凉的水,混匀,再加80 mL沸水,放置于预热到110℃的可加热磁力搅拌器,持续搅动加热8 min。待煎炸。

煎炸实验参考文献[12]并进行改进,具体方法如下:向烧杯中加入100 g大豆油,放入磁力搅拌子,转速为500 r/min,升温至(180 ± 5)℃保持10 min,投入装有10 g配方食物的模拟煎炸篮,停止搅拌煎炸20 min,取出食物后继续搅拌,于60、80、100、120 min各取样10 mL,待测。

1.2.3 酸值的测定

酸值的测定参照GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》。

1.2.4 脂肪酸组成的测定

甲酯化:向25 mg油样中依次加入2 mL正己烷

和500 μL氢氧化钾-甲醇溶液(2 mol/L),振荡2 min,静置后吸取上层有机相,用无水Na₂SO₄除水,离心3 min,取上层液体过滤膜,进气相分析色谱。

气相色谱分析条件:Agilent 7820A气相色谱仪;TRACE TR-FAME(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)色谱柱;载气为N₂,燃烧气为H₂和空气;进样口和检测器温度均为250℃;进样量1 μL;分流比100:1;N₂、H₂和空气流速分别为25、30 mL/min和400 mL/min;升温程序为60℃保留3 min,并以5℃/min升温至175℃,然后在175℃保留15 min,并最终2℃/min升温至220℃,在220℃保留10 min。采用脂肪酸甲酯混合标准品定性,通过峰面积归一化法定量。

1.2.5 极性物质含量的测定

参照文献[8]采用高效空间排阻色谱法分离煎炸油中的极性组分。

极性物质含量测定参照GB 5009.202—2016《食品安全国家标准 食用油中极性组分(PC)的测定》。

1.2.6 数据处理

煎炸实验均进行2次,每个指标重复测定3次,结果用“平均值 ± 标准差”表示。采用SPSS 22.0进行显著性分析, $P < 0.05$ 表示存在显著差异。采用Origin 8.0制图。

2 结果与amp;讨论

2.1 不同添加量的阿魏酸酞基乙酰胺在煎炸过程中的抗氧化能力(见表1、图1、图2)

表1 不同添加量的阿魏酸酞基乙酰胺对煎炸大豆油酸值的影响

煎炸时间/ min	酸值(KOH)/(mg/g)		
	200 mg/kg	500 mg/kg	800 mg/kg
60	0.42 ± 0.01 ^{dA}	0.46 ± 0.01 ^{cA}	0.45 ± 0.01 ^{dA}
80	0.51 ± 0.01 ^{cB}	0.50 ± 0.01 ^{bB}	0.66 ± 0.01 ^{cA}
100	0.61 ± 0.02 ^{bB}	0.60 ± 0.02 ^{aB}	0.70 ± 0.01 ^{bA}
120	0.85 ± 0.03 ^{aA}	0.63 ± 0.02 ^{aC}	0.76 ± 0.00 ^{aB}

注:同一列中不同小写字母表示不同煎炸时间下酸值之间具有显著差异($P < 0.05$);同一行中不同大写字母表示不同添加量下酸值之间具有显著差异($P < 0.05$)。下同

由表1可知,在煎炸条件下,添加阿魏酸酞基乙酰胺的大豆油,其酸值随着煎炸时间的延长而升高。与煎炸60 min相比,煎炸120 min时,添加200、500、800 mg/kg阿魏酸酞基乙酰胺的大豆油酸值分别增加了102.4%、37.0%和68.9%,说明阿魏酸酞基乙酰胺添加量为500 mg/kg时,其对大豆油酸值的抑制能力最好。这是由于抗氧化剂含量较低时,阿魏酸酞基乙酰胺参与到抑制煎炸油劣变的反应中量少,

不能充分发挥其抗氧化作用^[13]。煎炸时间超过 60 min 后阿魏酸苯乙酰胺添加量为 800 mg/kg 的大豆油酸值高于 500 mg/kg 的。目前也有文献报道随着添加量的增加,相似结构的物质出现了抗氧化效果下降的现象^[14]。

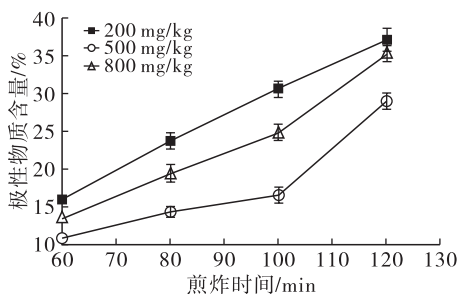


图1 不同添加量的阿魏酸苯乙酰胺对煎炸大豆油极性物质含量的影响

由图1可看出,不同阿魏酸苯乙酰胺添加量的大豆油在煎炸条件下极性物质含量均随着煎炸时间的延长而增加。煎炸时间为 60 min 时,不同阿魏酸苯乙酰胺添加量的大豆油中极性物质含量分别为 16.1% (200 mg/kg)、11.0% (500 mg/kg)、13.5% (800 mg/kg)。在煎炸前期,添加 500 mg/kg 阿魏酸苯乙酰胺的大豆油就表现出显著的耐煎炸性能。煎炸 120 min 时,不同阿魏酸苯乙酰胺添加量的大豆油中极性物质含量分别为 37.1% (200 mg/kg)、29.1% (500 mg/kg)、35.4% (800 mg/kg),与煎炸 60 min 相比分别增长 21.0、18.1、21.9 个百分点,说明阿魏酸苯乙酰胺添加量为 500 mg/kg 对大豆油极性物质含量的抑制效果最好。目前已有文献报道,阿魏酸衍生物在体外的抗氧化活性与使用浓度、物质结构、反应环境和作用底物等有关^[15]。Maurya 等^[16]在对阿魏酸衍生物的抗氧化活性进行体外测定时发现,当其使用浓度高于某一值时会出现促氧化作用,推测原因是阿魏酸衍生物与金属离子的相互作用,在氧化反应过程中会形成氧化酚类物质(如醌类物质),从而产生促氧化作用。

亚油酸和亚麻酸在高温煎炸体系中极容易发生氧化降解等反应,从而使得煎炸过程中其含量与煎炸时间呈现一定的相关性。因此,可通过检测脂肪酸组成的变化来监测煎炸过程中的氧化降解程度。目前,很多国内外的学术研究都将 C18:2 与 C16:0 比值(C18:2/C16:0)和 C18:3 与 C16:0 比值(C18:3/C16:0)作为衡量煎炸油劣变程度的重要指标^[17-18]。由图2可知,不同阿魏酸苯乙酰胺添加量的大豆油在煎炸条件下 C18:2/C16:0 和 C18:3/C16:0 均随着煎炸时间的延长而降低。煎炸 120

min 时,不同阿魏酸苯乙酰胺添加量的大豆油中 C18:2/C16:0 分别为 3.84 (200 mg/kg)、4.18 (500 mg/kg)、3.97 (800 mg/kg), C18:3/C16:0 分别为 0.35 (200 mg/kg)、0.41 (500 mg/kg)、0.37 (800 mg/kg)。可以看出,阿魏酸苯乙酰胺添加量为 500 mg/kg 的大豆油中 C18:2/C16:0 和 C18:3/C16:0 降幅均低于 200 mg/kg 和 800 mg/kg 的,说明 500 mg/kg 阿魏酸苯乙酰胺的抗氧化效果最好。

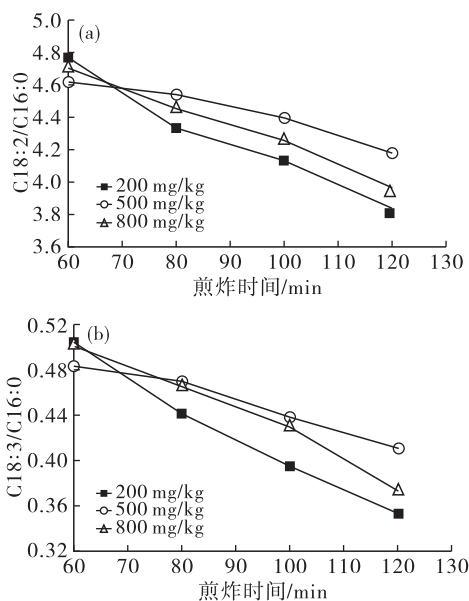


图2 不同添加量的阿魏酸苯乙酰胺对煎炸大豆油脂肪酸组成的影响

2.2 不同添加量的阿魏酸酯酰胺在煎炸过程中的抗氧化能力(见表2、图3、图4)

表2 不同添加量的阿魏酸酯酰胺对煎炸大豆油酸值的影响

煎炸时间/ min	酸值(KOH)/(mg/g)		
	200 mg/kg	500 mg/kg	800 mg/kg
60	0.45 ± 0.00 ^{dB}	0.45 ± 0.01 ^{dB}	0.47 ± 0.01 ^{dA}
80	0.58 ± 0.01 ^{eB}	0.59 ± 0.00 ^{eB}	0.75 ± 0.01 ^{eA}
100	0.83 ± 0.00 ^{bA}	0.65 ± 0.01 ^{bAB}	0.82 ± 0.01 ^{bA}
120	1.26 ± 0.04 ^{aA}	0.69 ± 0.01 ^{aB}	0.87 ± 0.02 ^{aA}

由表2可知,3种阿魏酸酯酰胺添加量的大豆油在煎炸条件下酸值均随着煎炸时间的延长而升高。与煎炸 60 min 比较,煎炸 120 min 时,添加 200、500、800 mg/kg 阿魏酸酯酰胺的大豆油酸值均显著增加,增幅分别为 180.0%、53.3% 和 85.1%,说明阿魏酸酯酰胺添加量为 500 mg/kg 时,其对大豆油酸值的抑制能力最好。阿魏酸酯酰胺和阿魏酸苯乙酰胺结构相似,同为在阿魏酸的端链基团中引入氨基^[19-20],因此阿魏酸酯酰胺在大豆油煎炸体系中使用浓度与抗氧化效果之间的相关性同阿魏酸苯乙酰胺一致。

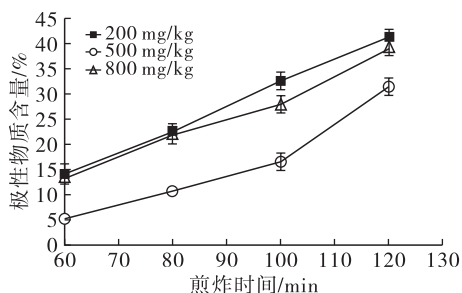


图3 不同添加量的阿魏酸酪酰胺对煎炸大豆油极性物质含量的影响

由图3可知,不同阿魏酸酪酰胺添加量的大豆油在煎炸条件下极性物质含量均随着煎炸时间的延长而增加,且添加500 mg/kg阿魏酸酪酰胺的大豆油极性物质含量在煎炸过程中最低,说明该添加量对减缓煎炸过程中极性物质增加的效果最好。

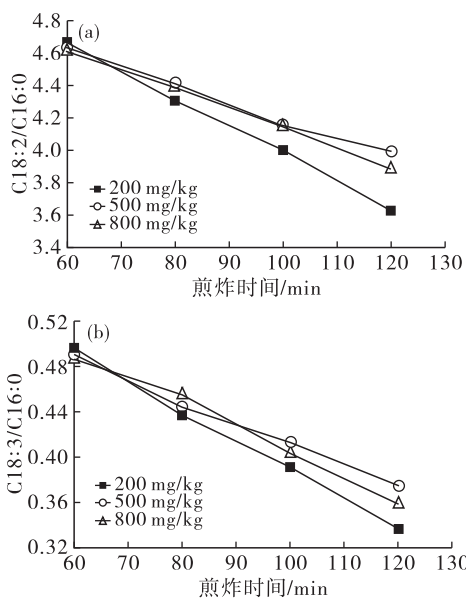


图4 不同添加量的阿魏酸酪酰胺对煎炸大豆油脂肪酸组成的影响

由图4可知,不同阿魏酸酪酰胺添加量的大豆油在煎炸条件下C18:2/C16:0和C18:3/C16:0均随着煎炸时间的延长而降低。煎炸120 min时,不同阿魏酸酪酰胺添加量的大豆油中C18:2/C16:0分别为3.63(200 mg/kg)、4.00(500 mg/kg)、3.88(800 mg/kg),C18:3/C16:0分别为0.34(200 mg/kg)、0.37(500 mg/kg)、0.36(800 mg/kg)。可知阿魏酸酪酰胺添加量为500 mg/kg时,C18:2/C16:0和C18:3/C16:0均显著高于200 mg/kg和800 mg/kg的,说明添加量为500 mg/kg时抗氧化效果最好。

3 结论

本文通过测定不同阿魏酸酪酰胺类物质(阿魏酸苯乙酰胺和阿魏酸酪酰胺)添加量的大豆油煎炸过程中酸值、极性物质含量和脂肪酸组成的变化,评价

两种阿魏酸酪酰胺类物质在煎炸体系下的抗氧化能力。结果表明,两种阿魏酸酪酰胺类物质在大豆油中最佳添加量均为500 mg/kg,可有效抑制煎炸油酸值、极性物质含量的升高和亚油酸、亚麻酸的氧化降解。

参考文献:

- [1] WARMER K, LASZLO J A. Addition of ferulic acid, ethyl ferulate, and feruloylated monoacyl- and diacylglycerols to salad oils and frying oils[J]. J Am Oil Chem Soc, 2005, 82(9): 647-652.
- [2] 杨宏黎. 脂肪酶催化制备中碳链结构脂和阿魏酰结构磷脂[D]. 辽宁大连:大连理工大学, 2014.
- [3] TANIGUCHI H, NOMURA E, HOSODA A, et al. Thermally stable ferulic acid derivatives; US 689520[P]. 2005-05-10.
- [4] NYSTROM L, ACHRENIUS T, LAMPI A M, et al. Comparison of the antioxidant properties of steryl ferulates with tocopherol at high temperature[J]. Food Chem, 2007, 101(3): 947-954.
- [5] ALADEDUNYE F A, PRZYBYLSKI R. Antioxidative properties of phenolic acids and interaction with endogenous minor components during frying[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2015, 113(12): 1465-1473.
- [6] WINKLER-MOSER J K, RENNICK K A, PALMQUIST D A, et al. Comparison of the impact of γ -oryzanol and corn steryl ferulates on the polymerization of soybean oil during frying[J]. J Am Oil Chem Soc, 2012, 89(2): 243-252.
- [7] MONTALBETTI C A G N, FALQUE V. Amide bond formation and peptide coupling[J]. Tetrahedron, 2005, 61(46): 10827-10852.
- [8] 张晋芳. 两种阿魏酸酪酰胺化合物的制备及其在煎炸过程中抗氧化能力的评估[D]. 江苏无锡:江南大学, 2018.
- [9] KATHLEEN W, META G M. High-temperature natural antioxidant improves soy oil for frying[J]. J Food Sci, 2009, 74(6): 500-505.
- [10] ALADEDUNYE F, CATEL Y, PRZYBYLSKI R. Novel caffeic acid amide antioxidants: synthesis, radical scavenging activity and performance under storage and frying conditions[J]. Food Chem, 2012, 130(4): 945-952.
- [11] NAZ S, SHEIKH H, SIDDIQI R, et al. Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions[J]. Food Chem, 2005, 88(2): 253-259.
- [12] ALADEDUNYE F A, PRZYBYLSKI R. Rapid assessment of frying performance using small size samples of oils/fats[J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(12): 1867-1873.

(下转第116页)

- [3] MESSIA M C, REALE A, MAIURO L, et al. Effects of pre-fermented wheat bran on dough and bread characteristics[J]. *J Cereal Sci*, 2016, 69: 138–144.
- [4] BLIGH E G, DYER W J. A rapid method of total lipid extraction and purification[J]. *Can J Bot Physiol*, 1959, 37(8): 911–917.
- [5] MIN B, GU L, MCCLUNG A M, et al. Free and bound total phenolic concentrations, antioxidant capacities, and profiles of proanthocyanidins and anthocyanins in whole grain rice (*Oryza sativa* L.) of different bran colours[J]. *Food Chem*, 2012, 133(3): 715–722.
- [6] 张慧娟, 曹欣然, 柳天戈, 等. 米根霉对脱脂米糠酚类物质释放的影响[J]. *食品工业科技*, 2019(14): 1–9.
- [7] ZHAO G H, ZHANG R F, DONG L H, et al. Particle size of insoluble dietary fiber from rice bran affects its phenolic profile, bioaccessibility and functional properties [J]. *LWT – Food Sci Technol*, 2017, 87: 450–456.
- [8] TI H H, LI Q, ZHANG R F, et al. Free and bound phenolic profiles and antioxidant activity of milled fractions of different indica rice varieties cultivated in southern China [J]. *Food Chem*, 2014, 159(13): 166–174.
- [9] CHEN M, YIN T, CHEN Y, et al. Preparation and characterization of octenyl succinic anhydride modified waxy rice starch by dry media milling [J]. *Starch – Stärke*, 2015, 66(11/12): 985–991.
- [10] RAGHAVENDRA S N, RASTOGI N K, RAGHAVARAO K S M S, et al. Dietary fiber from coconut residue: effects of different treatments and particle size on the hydration properties[J]. *Eur Food Res Technol*, 2004, 218(6): 563–567.
- [11] WEN Y, NIU M, ZHANG B J, et al. Structural characteristics and functional properties of rice bran dietary fiber modified by enzymatic and enzyme-micronization treatments[J]. *LWT – Food Sci Technol*, 2017, 75: 344–351.
- [12] 刘树立, 王华, 王春艳, 等. 纤维素酶分子结构及作用机理的研究进展[J]. *食品科技*, 2007(7): 12–15.
- [13] SÁNCHEZ C. Lignocellulosic residues: biodegradation and bioconversion by fungi[J]. *Biotechnol Adv*, 2009, 27(2): 185–194.
- [14] BEG Q K, KAPOOR M, MAHAJAN L, et al. Microbial xylanases and their industrial applications: a review[J]. *Appl Microbiol Biot*, 2001, 56(3/4): 326–338.
- [15] BIELY P. Microbial xylanolytic systems [J]. *Trends Biotechnol*, 1985, 3(11): 286–290.
- [16] ZHAO H M, GUO X N, ZHU K X. Impact of solid state fermentation on nutritional, physical and flavor properties of wheat bran[J]. *Food Chem*, 2017, 217: 28–36.
- [17] LIU L, WEN W, ZHANG R F, et al. Complex enzyme hydrolysis releases antioxidative phenolics from rice bran [J]. *Food Chem*, 2017, 214: 1–8.
- [18] LIU L, ZHANG R F, DENG Y Y, et al. Fermentation and complex enzyme hydrolysis enhance total phenolics and antioxidant activity of aqueous solution from rice bran pretreated by steaming with α -amylase[J]. *Food Chem*, 2017, 221: 636–643.
- [19] STORY J A, KRITCHEVSKY D. Comparison of the binding of various bile acids and bile salts in vitro by several types of fiber[J]. *J Nutr*, 1976, 106(9): 1292–1294.
- [10] (上接第 92 页)
- [13] HWANG H S, WINKLER – MOSER J K, VERMILLION K, et al. Enhancing antioxidant activity of sesamol at frying temperature by addition of additives through reducing volatility[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2014, 79(11): 2164–2173.
- [14] 张清. 大豆油在不同煎炸体系中的特征理化性质的变化研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2014.
- [15] 尚亚靖. 酚类抗氧化剂的结构修饰及其细节性机制研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2010.
- [16] MAURYA D K, DEVASAGAYAM T P A. Antioxidant and prooxidant nature of hydroxycinnamic acid derivatives ferulic and caffeic acids[J]. *Food Chem Toxicol*, 2010, 48(12): 3369–3373.
- [17] 马素敏. 食品体系中 2,6-二叔丁基对苯甲酚(BHT)抗氧化活性及挥发、迁移规律的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2014.
- [18] ALADEDUNYE A F. Inhibiting thermo-oxidative degradation of oils during frying[D]. Lethbridge, Alta: University of Lethbridge, 2011.
- [19] 黄自知. 阿魏酸衍生物的分子设计、合成及其抗氧化活性研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2012.
- [20] CHANG S S, PETERSON R J, HO C T. Chemical reactions involved in the deep-fat frying of foods[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1978, 55(10): 718–727.