

β -胡萝卜素在4种精炼植物油中的 抗氧化性能研究

尹浩¹, 王斯峥², 曾裕¹, 苏沛¹, 刘玲玲¹,
张亚男¹, 潘东升¹

(1. 中储粮油脂工业东莞有限公司, 广东 东莞 523147; 2. 中储粮油脂有限公司, 北京 100043)

摘要:采用模拟法、Schaal 烘箱加速氧化法和 Rancimat 法研究了 β -胡萝卜素在4种常见精炼植物油(大豆油、玉米油、菜籽油和棕榈油)中的抗氧化性能,并与 TBHQ 和 V_E 进行对比。结果表明:在模拟常温贮藏过程中, β -胡萝卜素对过氧化值的升高具有良好的抑制效果,在大豆油和玉米油中的抗氧化能力强于 TBHQ;Schaal 烘箱加速氧化法中, β -胡萝卜素对4种精炼植物油过氧化值的升高均具有一定的抑制效果,在大豆油和玉米油中,其抗氧化效果与 TBHQ 十分接近,在菜籽油和棕榈油中的抗氧化效果弱于 TBHQ,但优于 V_E ;Rancimat 法评价抗氧化能力实验中, β -胡萝卜素和 V_E 的抗氧化能力虽然明显弱于 TBHQ,但均能延长4种精炼植物油的氧化诱导时间。作为一种天然抗氧化剂, β -胡萝卜素对油脂的氧化具有一定的抑制效果,且优于 V_E ,具有成为油脂抗氧化剂的潜力。

关键词:天然抗氧化剂; β -胡萝卜素;植物油;抗氧化性能;过氧化值

中图分类号:TS202.3;TS225.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)03-0074-06

Antioxidant properties of β -carotene in four refined vegetable oils

YIN Hao¹, WANG Sizheng², ZENG Yu¹, SU Pei¹, LIU Lingling¹,
ZHANG Yanan¹, PAN Dongsheng¹

(1. Sinograin Oils & Fats Industry Dongguan Co., Ltd., Dongguan 523147, Guangdong, China;
2. Sinograin Oils & Fats Co., Ltd., Beijing 100043, China)

Abstract: The antioxidant properties of β -carotene in four common refined vegetable oils (soybean oil, corn oil, rapeseed oil and palm oil) was studied and compared with TBHQ and V_E by simulation method, Schaal oven accelerated oxidation method and Rancimat method. The results indicated that β -carotene showed a good inhibitory effect on the increase of peroxide value during normal temperature storage, and the antioxidant capacity was stronger than that of TBHQ in soybean oil and corn oil. In the Schaal oven accelerated oxidation method, β -carotene showed a certain inhibitory effect on the increase of peroxidation value of the four refined vegetable oils. The antioxidant effect of β -carotene was very similar to that of TBHQ in soybean oil and corn oil, but was weaker than that of TBHQ and stronger than that of V_E in rapeseed oil and palm oil. In the Rancimat method, although the antioxidant capacities of β -carotene and V_E were obviously lower than that of TBHQ, both of them could prolong the oxidation induction time of the four refined vegetable oils. As a natural antioxidant, β -carotene showed a better inhibitory effect

than V_E on the oxidation of oils and fats and had the potential to be an antioxidant of oils and fats.

Key words: natural antioxidant; β -carotene; vegetable oil; antioxidant property; peroxide value

收稿日期:2019-06-19;修回日期:2019-10-23

作者简介:尹浩(1992),男,硕士研究生,研究方向为天然产物化学及油脂产品的开发和应用(E-mail)845478146@qq.com。

通信作者:潘东升,工程师(E-mail)pandongsheng@sinograin.com.cn。

食用油作为日常生活中必不可少的一类物质,

不仅是人们能量摄入的主要来源之一,而且还是获取维生素A、D、E、K和各种脂溶性营养成分的重要途径^[1]。植物油在贮藏或热处理过程中,因为不饱和和脂肪酸含量高,容易发生氧化^[2],对其适口性及营养品质有重要影响^[3-4]。为了减缓氧化、提高稳定性和延长贮藏期,食用油中常使用抗氧化剂。目前市场上人工合成的抗氧化剂主要有BHA、BHT、PG、TBHQ等,其中使用最为广泛的是TBHQ。但TBHQ的安全性一直饱受质疑,相关研究表明,长期食用TBHQ这类人工合成抗氧化剂可能会对人体造成伤害,引发退化性疾病^[5-6]。天然抗氧化剂因其安全性及生物活性成为当前研究的热点^[7-8]。

β -胡萝卜素是研究最普遍和最广泛的一种类胡萝卜素,化学式为 $C_{40}H_{56}$ 、相对分子质量为536.88,是一类异戊二烯化合物。 β -胡萝卜素由两个 C_{20} 分子尾-尾键合,产生母体 C_{40} 碳骨架并衍生出结构性差异^[9]。 β -胡萝卜素不仅可以赋予食物颜色,还与人体健康息息相关。相关研究表明, β -胡萝卜素具有强大的抗氧化能力以及多种生理活性功能,如预防心血管疾病、预防夜盲症、降低患癌症概率、增强免疫系统、防止与年龄有关的黄斑退化等^[10-11]。此外, β -胡萝卜素还是一种维生素A原^[12]。人们对 β -胡萝卜素潜在健康益处了解的加深促进了 β -胡萝卜素在食品行业的应用和发展,而作为一种脂溶性的天然色素,其在油脂行业中的应用具有巨大的市场前景。

本文以 β -胡萝卜素为研究对象,考察了其在饱和和脂肪酸含量存在差异的4种常见精炼植物油——菜籽油、大豆油、玉米油和棕榈油中的抗氧化效果,并将其抗氧化效果与目前常用的油脂抗氧化剂TBHQ和 V_E 作对比,旨在为 β -胡萝卜素在油脂行业的应用和发展提供理论基础和实验指导。

1 材料与方法

1.1 实验材料

精炼一级大豆油、精炼一级玉米油、精炼一级菜籽油和精炼24度棕榈油,均由中储粮油脂工业东莞有限公司提供,所选油脂经检测均不含TBHQ;TBHQ,由广东省食品工业研究院提供; β -胡萝卜素,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;维生素E(V_E),上海源叶生物科技有限公司。异丙醇、无水乙醚、氢氧化钾、酚酞、三氯甲烷、无水甲醇、冰乙酸、碘化钾、硫代硫酸钠、淀粉、二甲胺溶液等,均为分析纯。

Titrette[®]数字瓶口滴定器,德国普兰德公司;

HH-2数显恒温水浴锅;743 Rancimat 油脂氧化稳定性测定仪,瑞士万通公司;ML204T电子分析天平,瑞士梅特勒-托利多公司;GZX-9070MBE电热鼓风干燥箱;GWA-UN超纯水系统,北京普析通用仪器有限责任公司;SK8200HP超声波清洗仪;VORTEX-5旋涡混合器。

1.2 实验方法

1.2.1 模拟法评价食用油氧化稳定性^[13-14]

分别取菜籽油、大豆油、玉米油和棕榈油,置于500 mL PET塑料瓶中,共16瓶分4组,即空白组和3种抗氧化剂组,抗氧化剂组分别加入80 mg/kg的 β -胡萝卜素、维生素E和TBHQ。各组油样先磁力搅拌10 min,使抗氧化剂充分溶解,再超声处理30 min使抗氧化剂与食用油更好地结合。空白组油品同样经上述处理。在室温和正常光照条件下,模拟日常家庭用油习惯,将处理的样品放置于样品室中。每隔一周取样测定过氧化值和酸价。另取3组共12瓶油样,分别加入25、50、100 mg/kg的 β -胡萝卜素,处理方式同上,每隔15 d取样测定过氧化值。

1.2.2 Schaal烘箱加速氧化法评价食用油氧化稳定性

分别取菜籽油、大豆油、玉米油和棕榈油,置于500 mL PET塑料瓶中,处理方式同1.2.1。将处理的样品放置于63℃烘箱内^[15]。每隔一段时间取样测定酸价和过氧化值。

1.2.3 Rancimat法评价食用油氧化稳定性

分别称取3 g食用油样品于实验反应管中,称量过程中要避免食用油滴在管壁上,以免对实验结果造成影响。每次8个样品,组装完成后,开始实验。程序记录蒸馏水的电导率,计算样品的氧化诱导时间。

1.2.4 酸价和过氧化值的测定

酸价参考GB 5009.229—2016测定;过氧化值参考GB 5009.227—2016测定。

2 结果与分析

2.1 模拟法评价 β -胡萝卜素对4种食用油氧化稳定性的影响

2.1.1 室温贮藏过程中 β -胡萝卜素、TBHQ、 V_E 对食用油过氧化值的影响(见图1)

由图1可知,在正常光照、室温贮藏条件下,菜籽油、大豆油、玉米油和棕榈油的过氧化值均随着贮藏时间的延长而升高,升高速率由高到底顺序为菜籽油>大豆油>棕榈油>玉米油,其中空白组菜籽油贮藏13周,过氧化值高达23.7 mmol/kg,而空白组玉米油贮藏13周,过氧化值仅为5.1 mmol/kg。

添加 β -胡萝卜素可以有效地降低食用油过氧化值的升高速率。在大豆油和玉米油中, β -胡萝卜素的抗氧化效果优于TBHQ。添加 β -胡萝卜素的大豆油和玉米油贮藏13周过氧化值分别为2.4、1.9 mmol/kg。在棕榈油中, β -胡萝卜素的抗氧化能力与TBHQ十分接近。而在菜籽油中, β -胡萝卜素的抗氧化能力明显弱于TBHQ,但优于 V_E 。

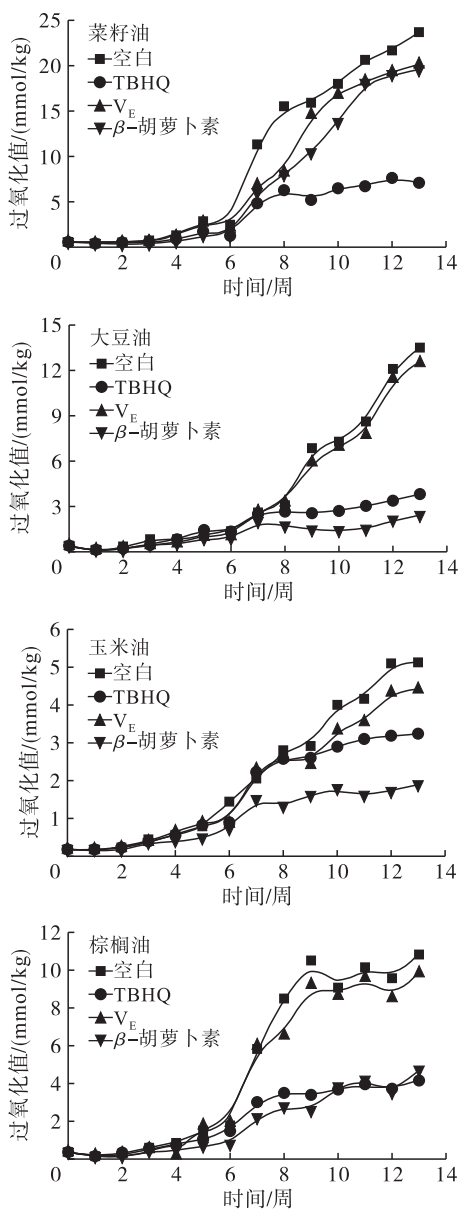


图1 室温贮藏过程中 β -胡萝卜素、TBHQ和 V_E 对4种食用油过氧化值的影响

2.1.2 室温贮藏过程中 β -胡萝卜素、TBHQ、 V_E 对食用油酸价的影响(见图2)

由图2可知,在正常光照、室温贮藏13周内,4种食用油的酸价变化并不明显。其中玉米油的酸价(KOH)均维持在0.09 mg/g上下。其他3种食用油的酸价(KOH)则略有升高,但均远低于0.5 mg/g的国家标准。加入3种抗氧化剂对4种食用油的酸

价影响并不明显, β -胡萝卜素在菜籽油中对酸价升高反而有一定的促进作用。相关研究表明,TBHQ的抗氧化机理是能够在油脂的氧化反应中提供[H],从而使活泼的自由基转变成稳定的化合物,抑制油脂氧化产生氢过氧化物^[16]。因此,抗氧化剂对过氧化值的影响明显,对酸价的影响不大。

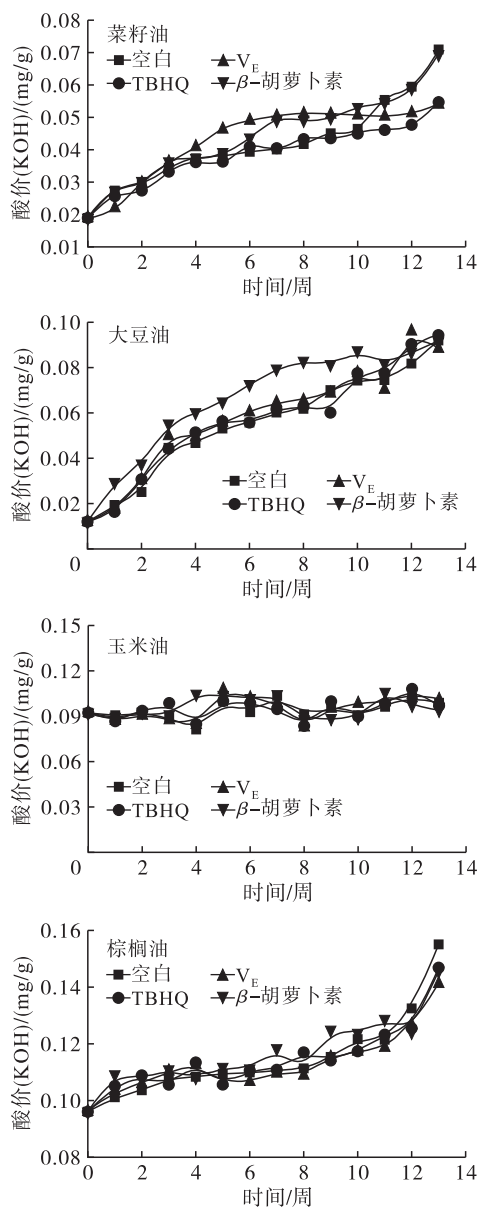


图2 室温贮藏过程中 β -胡萝卜素、TBHQ和 V_E 对4种食用油酸价的影响

2.1.3 室温贮藏过程中不同添加量的 β -胡萝卜素对食用油过氧化值的影响(见图3)

由图3可以看出,不同添加量的 β -胡萝卜素对4种食用油的过氧化值升高均有一定的抑制作用。在玉米油中,随着 β -胡萝卜素的添加量由25 mg/kg升高至100 mg/kg,其过氧化值整体呈现明显的降低趋势。而在其他3种食用油中,当 β -胡萝卜素添加量由25 mg/kg升高到50 mg/kg时,过氧

化值呈现明显降低趋势,但当添加量继续升高至 100 mg/kg 时,不仅没有增强抗氧化效果,反而还有促氧化的效果。这说明在一定的浓度范围内,随着 β -胡萝卜素添加量的增加,可以抑制食用油氧化,但是超过这个范围后, β -胡萝卜素反而会促进部分食用油氧化。

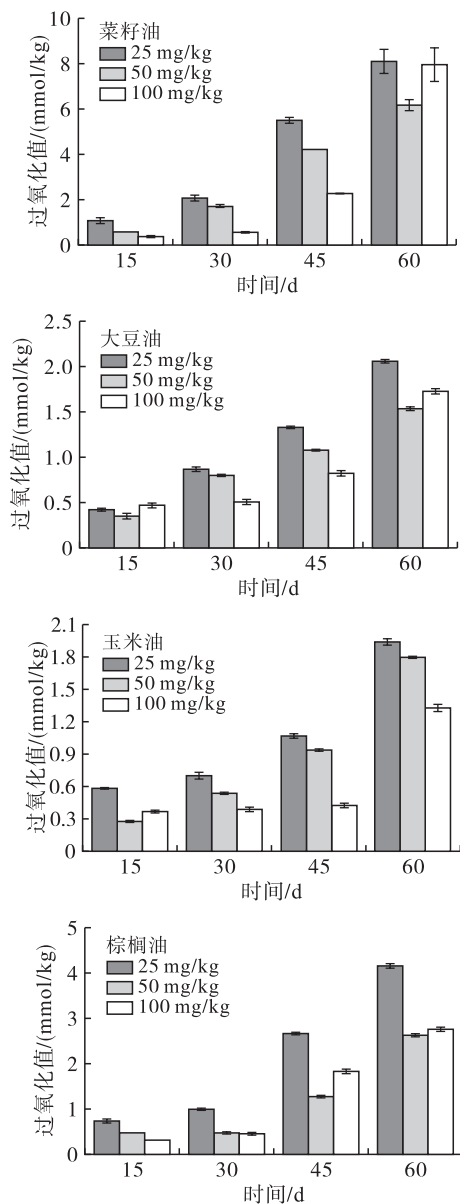


图3 室温贮藏过程中不同添加量的 β -胡萝卜素对食用油过氧化值的影响

2.2 Schaal 烘箱加速氧化法评价 β -胡萝卜素对4种食用油氧化稳定性的影响

2.2.1 烘箱加速氧化过程中 β -胡萝卜素、TBHQ、 V_E 对食用油过氧化值的影响(见图4)

由图4可知,随着贮藏时间的延长,4种食用油的过氧化值均增加。贮藏40 d,空白组菜籽油、大豆油、玉米油和棕榈油的过氧化值分别为12.8、15.8、14.7、18.2 mmol/kg,显著高于5 mmol/kg的国家标

准。3种抗氧化剂均能有效延缓4种食用油过氧化值的升高速率。在菜籽油和棕榈油中,3种抗氧化剂抗氧化能力由高到低顺序为TBHQ > β -胡萝卜素 > V_E 。其中TBHQ在菜籽油中具有很好的抗氧化能力,添加TBHQ的菜籽油贮藏30 d过氧化值仅为4.9 mmol/kg。 β -胡萝卜素则在大豆油和玉米油中展现了和TBHQ接近的抗氧化能力。3种抗氧化剂在棕榈油中的抗氧化效果非常明显,贮藏30 d,空白组棕榈油过氧化值升高到11.0 mmol/kg,而添加 β -胡萝卜素、 V_E 、TBHQ的棕榈油过氧化值分别为5.7、6.8、6.1 mmol/kg。在玉米油中,3种抗氧化剂的抗氧化能力没有明显差异, β -胡萝卜素略强于 V_E 、TBHQ。

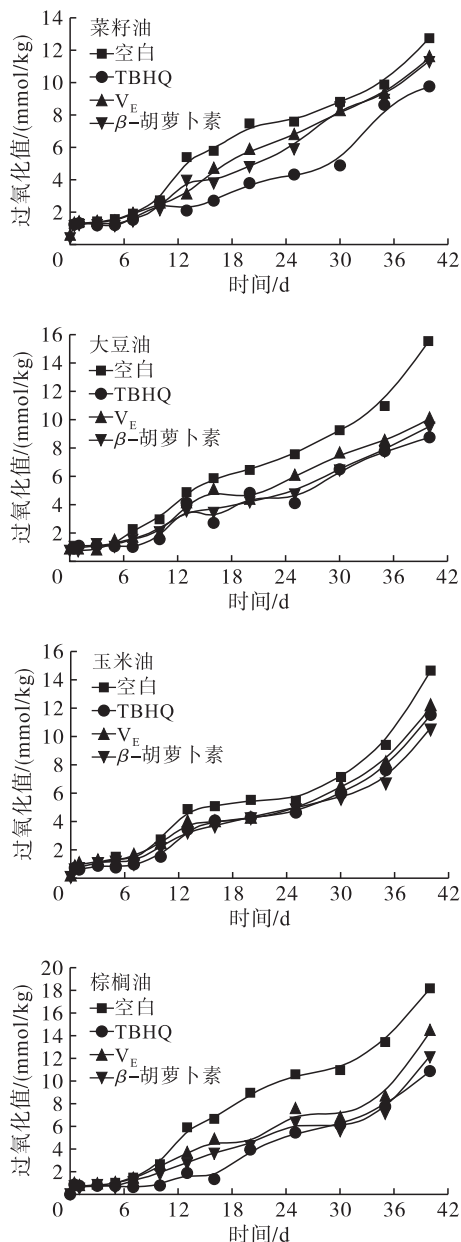


图4 烘箱加速氧化过程中 β -胡萝卜素、TBHQ和 V_E 对4种食用油过氧化值的影响

2.2.2 烘箱加速氧化过程中 β -胡萝卜素、TBHQ、 V_E 对食用油酸价的影响(见图5)

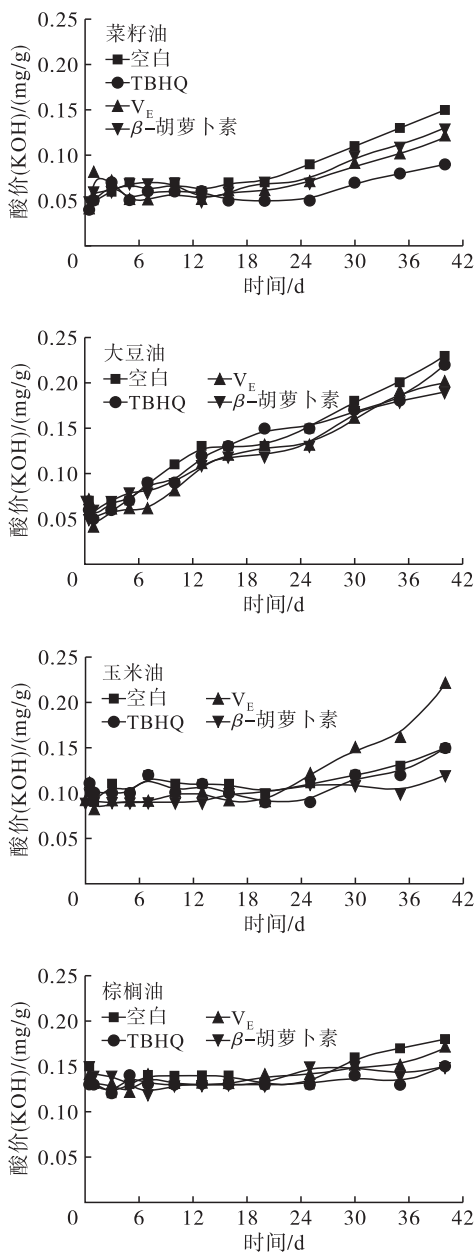


图5 烘箱加速氧化过程中 β -胡萝卜素、TBHQ和 V_E 对4种食用油酸价的影响

由图5可知,贮藏39 d内,4种食用油的酸价都有所增加,但增加幅度不同。大豆油酸价增加幅度最大,空白组酸价(KOH)由最初的0.07 mg/g升至0.23 mg/g。而棕榈油的酸价(KOH)变化较小,空白组仅从0.14 mg/g升至0.18 mg/g。添加 β -胡萝卜素、 V_E 和TBHQ能明显降低菜籽油酸价的升高速率,但对大豆油和棕榈油酸价的影响不明显。 β -胡萝卜素在菜籽油和大豆油中展现出抑制酸价升高的效果。贮藏20 d,添加 V_E 反而显著促进玉米油酸价升高。以上结果表明,无论是人工合成抗氧

化剂还是天然抗氧化剂在食用油中对酸价变化的作用效果不明确。

2.3 Rancimat法评价 β -胡萝卜素对4种食用油氧化稳定性的影响

2.3.1 β -胡萝卜素、 V_E 、TBHQ对食用油氧化诱导时间的影响(见表1)

表1 添加不同抗氧化剂对食用油氧化诱导时间的影响

食用油	抗氧化剂	氧化诱导时间/h	
		110℃	120℃
菜籽油	空白	8.51	4.25
	β -胡萝卜素	8.68	4.56
	V_E	8.69	4.41
	TBHQ	19.70	9.16
大豆油	空白	5.49	2.77
	β -胡萝卜素	6.42	3.28
	V_E	5.53	3.13
	TBHQ	12.11	7.13
玉米油	空白	8.36	4.09
	β -胡萝卜素	9.31	4.39
	V_E	8.73	4.23
	TBHQ	15.91	7.92
棕榈油	空白	25.60	11.37
	β -胡萝卜素	26.25	12.98
	V_E	26.65	12.59
	TBHQ	43.46	18.93

由表1可知,4种食用油的氧化稳定性顺序为棕榈油>菜籽油>玉米油>大豆油。研究表明,氧化稳定性与4种食用油的脂肪酸组成有关^[17]。 β -胡萝卜素、 V_E 和TBHQ均能延长食用油在高温(110℃和120℃)下的氧化诱导时间。其中,TBHQ的抗氧化能力显著优于其他两种天然抗氧化剂。110℃时, β -胡萝卜素可以将棕榈油的氧化诱导时间由25.60 h延长至26.25 h,而TBHQ可以将棕榈油的氧化诱导时间由25.60 h延长至43.46 h。就 β -胡萝卜素和 V_E 而言, β -胡萝卜素的整体抗氧化能力略优于 V_E 、110℃下 β -胡萝卜素能将玉米油的氧化诱导时间延长0.95 h,而 V_E 仅能延长0.37 h。

2.3.2 β -胡萝卜素添加量对食用油氧化诱导时间的影响(见表2)

由表2可知,在相同温度下,随着 β -胡萝卜素添加量的增加,菜籽油、大豆油、玉米油和棕榈油的氧化诱导时间均延长。在菜籽油、玉米油和棕榈油中,无论是110℃还是120℃下,与添加50 mg/kg β -胡萝卜素相比,添加80 mg/kg β -胡萝卜素对食用油的氧化诱导时间并无显著性增强。

表2 不同 β -胡萝卜素添加量对食用油
氧化诱导时间的影响

食用油	β -胡萝卜素添 加量/(mg/kg)	氧化诱导时间/h	
		110℃	120℃
菜籽油	0	8.51	4.25
	25	8.55	4.42
	50	8.63	4.48
	80	8.68	4.56
大豆油	0	5.49	2.77
	25	5.64	3.03
	50	5.82	3.25
	80	6.42	3.28
玉米油	0	8.36	4.09
	25	8.70	4.23
	50	9.34	4.37
	80	9.37	4.39
棕榈油	0	25.60	11.37
	25	25.64	11.95
	50	25.71	12.65
	80	26.25	12.98

3 结论

不同的氧化模拟体系中, β -胡萝卜素展现的抗氧化能力也不相同。在模拟家庭用油的常温贮藏过程中, β -胡萝卜素对食用油过氧化值的升高展现了良好的抑制作用,其抗氧化能力在玉米油和大豆油中优于TBHQ。而在Schaal烘箱加速氧化实验中,虽然整体上两种天然抗氧化剂的抗氧化效果低于TBHQ,但 β -胡萝卜素优于 V_E 。Rancimat法实验表明,两种天然抗氧化剂均能延长4种食用油的氧化诱导时间,但抗氧化效果明显比TBHQ差。就两种天然抗氧化剂而言,在菜籽油和棕榈油中 β -胡萝卜素和 V_E 对油脂氧化诱导时间的作用效果相当,但在玉米油和大豆油中 β -胡萝卜素效果明显优于 V_E 。综合考虑, β -胡萝卜素比 V_E 抗氧化效果更好,且在有的体系中与TBHQ相当。

参考文献:

[1] MIN Z, GUO Z M, WANG K, et al. Antioxidant effects of grape vine cane extracts from different Chinese grape varieties on edible oils[J]. *Molecules*, 2014, 19(9):15213 - 15223.

[2] SYMONIUK E, RATUSZ K, OSTROWSKA - LIGEZA E, et al. Impact of selected chemical characteristics of cold - pressed oils on their oxidative stability determined using the Rancimat and pressure differential scanning calorimetry method[J]. *Food Anal Meth*, 2018, 11(4):1095 - 1104.

[3] CHOE E, MIN D. Mechanisms and factors for edible oil

oxidation[J]. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2010, 5(4): 169 - 186.

- [4] CRAPISTE G H, BREVEDAN M I V, CARELLI A A. Oxidation of sunflower oil during storage[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1999, 77(12): 1437 - 1443.
- [5] CORDEIRO A M T M, MEDEIROS M L, SANTOS N A, et al. Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) extract thermal study and evaluation of the antioxidant effect on vegetable oils[J]. *Int J Num Meth Eng*, 2013, 95(11): 953 - 990.
- [6] ZHANG Y, YANG L, ZU Y G, et al. Oxidative stability of sunflower oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during accelerated storage[J]. *Food Chem*, 2010, 118(3): 656 - 662.
- [7] SOTIRIOS K, THEODOROS V, VASSILIKI O. In vitro activity of vitamins, flavonoids, and natural phenolic antioxidants against the oxidative deterioration of oil - based systems[J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2008, 48(1): 78 - 93.
- [8] 刘荣, 郑旭煦, 殷钟意. 天然抗氧化剂在植物油脂中的应用研究进展[J]. *重庆工商大学学报(自然科学版)*, 2015, 32(10): 43 - 47.
- [9] QIAN C, DECKER E A, XIAO H, et al. Physical and chemical stability of β -carotene - enriched nanoemulsions: influence of pH, ionic strength, temperature, and emulsifier type[J]. *Food Chem*, 2012, 132(3): 1221 - 1229.
- [10] FRASER P D, BRAMLEY P M. The biosynthesis and nutritional uses of carotenoids[J]. *Progr Lipid Res*, 2004, 43(3): 228 - 265.
- [11] 蔡晓湛, 贺银凤. β -胡萝卜素的研究进展[J]. *农产品加工*, 2005(8): 27 - 30.
- [12] HASKELL M J. The challenge to reach nutritional adequacy for vitamin A: β -carotene bioavailability and conversion - evidence in humans[J]. *Am J Clin Nutr*, 2012, 96(5): 1193 - 1203.
- [13] 何雅雯, 李孟俊, 于修焯, 等. 不同食用油氧化稳定性比较研究[J]. *中国油脂*, 2018, 43(3): 44 - 49.
- [14] 季敏, 刘忠义, 张剑. 食用油使用过程中存贮条件对其氧化稳定性的影响研究[J]. *中国油脂*, 2018, 43(5): 92 - 94.
- [15] 吴晓霞, 李建科. 两种天然抗氧化剂对食用油脂抗氧化效果研究[J]. *食品研究与开发*, 2017(18): 31 - 35.
- [16] 李琳琳, 吴丹蕾, 李文青, 等. 不同储藏条件下菜籽油品质变化的研究[J]. *中国粮油学报*, 2019, 34(3): 87 - 92.
- [17] 徐婷婷, 李静, 阚丽娇, 等. 不同脂肪酸组成的食用油热氧化稳定性研究[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(24): 93 - 97.