

# 氧化诱导时间评估二次精炼棕榈液油 热稳定性的应用研究

徐振波, 夏天, 梁俊梅

(丰益(上海)生物技术研发中心有限公司, 上海 200137)

**摘要:**为更好地应用油脂氧化诱导时间(IP值)这项关键指标,以二次精炼棕榈液油为研究模型,在温度120℃、空气流量20 L/h条件下测试得到其IP值,并分别进行了60℃烘箱加速氧化实验以及170℃高温加热实验,考察将IP值应用于评估油脂热稳定性的可行性。结果表明:二次精炼棕榈液油的IP值与烘箱加速氧化速率存在一定关系,当油脂过氧化值低于0.34 mmol/kg时,IP值与烘箱加速氧化速率呈强负相关,Pearson相关系数为-0.71,但当油脂过氧化值高于0.34 mmol/kg时,IP值与烘箱加速氧化速率没有显著相关性,Pearson相关系数仅为-0.07;IP值存在显著性差异的二次精炼棕榈液油在170℃下加热过程中极性物质含量、酸值上升速率以及使用寿命均没有显著性差异( $p > 0.05$ )。综上,当二次精炼棕榈液油的初始过氧化值低于0.34 mmol/kg时,IP值对烘箱加速氧化速率具有一定的指导意义,但IP值不能对油脂在高温下的使用性能进行评估。

**关键词:**二次精炼棕榈液油;氧化稳定性;氧化诱导时间;热稳定性

中图分类号:TS225.1;TQ646 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)12-0078-05

## Application study on evaluation of thermal stability of secondary refined palm olein by oxidation induction time

XU Zhenbo, XIA Tian, LIANG Junmei

(Wilmar (Shanghai) Biotechnology Research & Development Center Co., Ltd., Shanghai 200137, China)

**Abstract:** In order to better apply the key indicator of oil oxidation induction time (IP value), secondary refined palm olein was used as the research model, and the IP value was tested under the conditions of temperature 120 °C and air flow rate 20 L/h. The accelerated oxidation experiment at 60 °C in an oven and the 170 °C high-temperature heating experiment were conducted to investigate the feasibility of applying IP value to evaluate the thermal stability of oil. The results showed that there was a certain relationship between the IP value of secondary refined palm olein and the accelerated oxidation rate in the oven; when the peroxide value of the oil was below 0.34 mmol/kg, the IP value was strongly negatively correlated with the accelerated oxidation rate in the oven, with a Pearson correlation coefficient of -0.71. However, when the peroxide value of the oil was above 0.34 mmol/kg, the IP value was not significantly correlated with the accelerated oxidation rate, and the Pearson correlation coefficient was only -0.07. There was no significant difference in the content of polar substances, the rate of acid value increase, and the service life of secondary refined palm olein with significant differences in IP values during heating at 170 °C ( $p > 0.05$ ). In summary, when the peroxide value of secondary refined palm olein is below 0.34 mmol/kg, the IP value has certain guiding significance for the accelerating oxidation rate in the oven. The IP value cannot be used to evaluate the performance of oils at high temperature.

**Key words:** secondary refined palm olein; oxidation stability; oxidation induction time; thermal stability

收稿日期:2023-08-28;修回日期:2024-06-21

作者简介:徐振波(1979),男,高级工程师,博士,研究方向为食品专用油脂研发(E-mail)xuzhenbo@cn.wilmar-intl.com。

棕榈油与大豆油、菜籽油并称“世界三大植物油”,是世界上生产量、消费量和国际贸易量最大的

植物油品种<sup>[1]</sup>。棕榈油饱和脂肪酸含量较高,其在高温加热及加工食品的货架存储中稳定性较高,因此被广泛应用于食品工业,包括作为煎炸油脂<sup>[2]</sup>、糖果巧克力脂肪、烘焙用油等。

油脂的氧化诱导时间(IP值)是表示油脂氧化稳定性的指标。IP值通过Rancimat法得到,其原理是先升高温度,通入稳定的高纯度空气,随着不断加热导致油脂氧化快速发生,油脂氧化生成的小分子醛、酮、酸类物质,通过连接管导入盛有去离子水的电导率测量池中,通过在线监测电导率得到电导率-反应时间的曲线,最后通过曲线的二阶求导计算得到IP值<sup>[3]</sup>。

目前,IP值主要用在评价抗氧化剂的性能,应用场景比较单一。Lu等<sup>[4]</sup>在纯葵花籽油中分别添加咖啡酸、咖啡酸酯及叔丁基-4-羟基苯甲醚(BHA),通过Rancimat法测定其IP值,结果发现咖啡酸酯的抗氧化性能最佳。陆洋等<sup>[5]</sup>通过Rancimat法研究发现,5种天然抗氧化剂在大豆油中的抗氧化性能强弱依次为迷迭香>甘草提取物>茶多酚>维生素E>竹叶提取物。另外,在用油企业中,通常将油脂的IP值作为参考指标反映油脂的品质。棕榈原油中生育酚和生育三烯酚含量为600~1000 mg/kg,精炼后二者仍可保留一半。生育酚和生育三烯酚是天然抗氧化剂<sup>[6]</sup>,其含量高低直接影响油脂的IP值,相较于通过传统的高效液相色谱法<sup>[7]</sup>测定生育酚和生育三烯酚的含量来对棕榈油品质进行鉴定,采用Rancimat法测定油脂IP值的操作更加方便快捷,且不需要试剂,更加绿色环保。

目前,油脂IP值与其热稳定性的相关性未见报道,因此本研究以二次精炼棕榈液油为研究对象,考察用IP值评估其在不同温度下热稳定性的可行性,以期指导企业更好地应用油脂IP值这项关键指标。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

二次精炼棕榈液油(共14个样品,编号S1~S14),由上海嘉里食品工业有限公司提供;0.05 mol/L NaOH标准溶液、异丙醇、冰醋酸、三氯甲烷、碘化钾、淀粉指示剂、0.002 mmol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

Testo 273型油脂品质快速测定仪,德国德图公司;BT5D金属浴高温干浴器,英国Grant公司;743

型油脂氧化测试仪,瑞士万通公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 IP值的测定

将油脂氧化测试仪预热至120℃,准确称取2.5 g待测样品于专用玻璃通气管中,在测量池中倒入70 g去离子水,然后安装所有套件,并设置空气流量为20 L/h,测定样品IP值。

#### 1.2.2 60℃烘箱加速氧化实验

分别准确称取30 g油样于5支试管中,然后置于试管架中一同放入60℃烘箱中心位置确保受热均匀,加速氧化10 d,每2 d取一次样,将所取样品置于-20℃冰箱保存待测。

#### 1.2.3 高温加热实验

分别准确称取15 g油样于12支玻璃试管中,置于高温干浴器中,将温度设置为170℃,连续加热,每2 h取一次样,将样品置于-20℃冰箱保存待测,至极性物质(TPC)含量超过27%结束实验。

#### 1.2.4 过氧化值(PV)、酸值(AV)、极性物质含量测定

过氧化值参照GB 5009.227—2016测定;酸值参照GB 5009.229—2016冷溶剂指示剂滴定法测定;使用油脂品质快速测定仪测定极性物质含量,测试时确保探头保持在油脂中心,不与玻璃器皿接触。

#### 1.2.5 数据分析

利用SPSS 25软件对数据进行相关性分析及显著性分析,设定显著水平为5%,采用Origin 8.6软件作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二次精炼棕榈液油样品的过氧化值、酸值与IP值

除了IP值,过氧化值、酸值也是企业评价油脂品质的重要参考指标。本研究所选用二次精炼棕榈液油样品的过氧化值、酸值与IP值如表1所示。

表1 二次精炼棕榈液油样品的过氧化值、酸值与IP值

Table 1 Acid value, peroxide value and IP value of secondary refined palm olein

样品编号	过氧化值/(mmol/kg)	酸值(KOH)/(mg/g)	IP值/h
S1	0.22 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.15 ± 0.01 <sup>bcd</sup>	9.92 ± 0.64 <sup>a</sup>
S2	0.26 ± 0.01 <sup>ab</sup>	0.15 ± 0.02 <sup>bcd</sup>	11.11 ± 0.05 <sup>b</sup>
S3	0.20 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.01 <sup>a</sup>	11.25 ± 0.63 <sup>bc</sup>
S4	0.29 ± 0.01 <sup>abc</sup>	0.13 ± 0.01 <sup>abcd</sup>	11.46 ± 0.21 <sup>bcd</sup>
S5	0.23 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.01 <sup>cd</sup>	11.98 ± 0.51 <sup>cd</sup>
S6	0.20 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.15 ± 0.00 <sup>bcd</sup>	12.29 ± 0.16 <sup>efg</sup>
S7	0.23 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.15 ± 0.01 <sup>bcd</sup>	12.71 ± 0.35 <sup>fg</sup>
S8	0.32 ± 0.03 <sup>bc</sup>	0.12 ± 0.02 <sup>ab</sup>	13.13 ± 0.45 <sup>g</sup>
S9	0.50 ± 0.06 <sup>d</sup>	0.12 ± 0.03 <sup>abc</sup>	11.30 ± 0.18 <sup>bcd</sup>

续表 1

样品编号	过氧化值/(mmol/kg)	酸值(KOH)/(mg/g)	IP 值/h
S10	0.48 ± 0.04 <sup>d</sup>	0.14 ± 0.03 <sup>abcd</sup>	11.72 ± 0.37 <sup>bcd</sup>
S11	0.37 ± 0.02 <sup>c</sup>	0.15 ± 0.00 <sup>bcd</sup>	12.11 ± 0.12 <sup>def</sup>
S12	0.50 ± 0.00 <sup>d</sup>	0.16 ± 0.02 <sup>cd</sup>	12.30 ± 0.02 <sup>efg</sup>
S13	0.50 ± 0.04 <sup>d</sup>	0.14 ± 0.01 <sup>abcd</sup>	12.59 ± 0.13 <sup>fg</sup>
S14	0.35 ± 0.07 <sup>c</sup>	0.16 ± 0.01 <sup>d</sup>	12.72 ± 0.37 <sup>fg</sup>

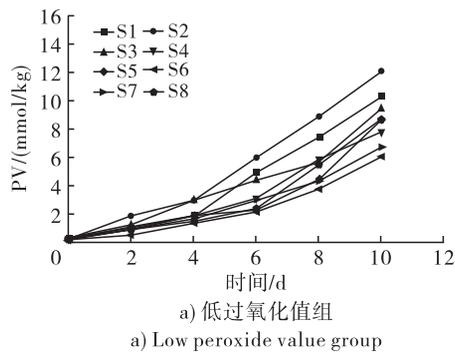
注:同列不同字母表示在 0.05 水平下存在显著性差异

Note: Different letters in the same column indicate significant differences at the 0.05 level

由表 1 可以看出:14 个二次精炼棕榈液油样品的过氧化值存在较大差异,S9、S12、S13 的过氧化值最大,达到 0.50 mmol/kg,S3、S6 的最低,仅为 0.20 mmol/kg;相较于过氧化值,各样品的酸值(KOH)差异不大,处于 0.11 ~ 0.16 mg/g 之间;不同二次精炼棕榈液油的 IP 值差异较大,S1 的 IP 值最低,仅为 9.92 h,S8 的最高,达到 13.13 h。

## 2.2 不同 IP 值二次精炼棕榈液油的 60 °C 烘箱加速氧化实验

对不同 IP 值的二次精炼棕榈液油样品进行



60 °C 烘箱加速氧化实验,考察其在测试期间的过氧化值变化情况,结果如图 1 所示。

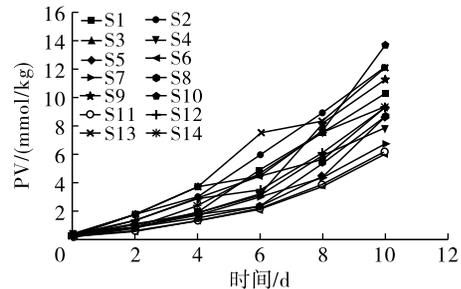


图 1 不同 IP 值油脂的 60 °C 烘箱加速氧化实验结果

Fig. 1 Results of accelerated oxidation of oils with different IP values at 60 °C in oven

由图 1 可知,随着加速氧化时间的延长,二次精炼棕榈液油的过氧化值明显上升,但是过氧化值上升速率与 IP 值没有显著关联,其原因可能是各油样的初始过氧化值存在一定差异。因此,将测试的 14 个样品以初始过氧化值平均值 0.34 mmol/kg 为界限分成了低过氧化值组与高过氧化值组,分析其过氧化值上升速率与 IP 值的关系,结果如图 2 所示。

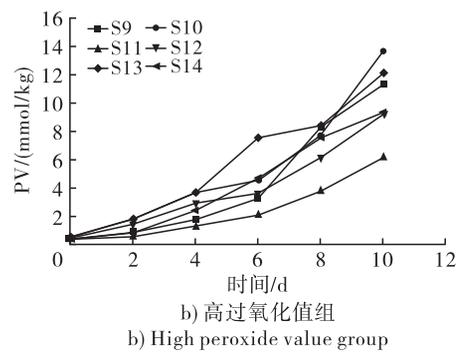


图 2 低过氧化值组与高过氧化值组不同 IP 值油脂的 60 °C 烘箱加速氧化实验结果

Fig. 2 Results of accelerated oxidation of oils with different IP values in low and high peroxide value groups at 60 °C in oven

分别对图 2 中低过氧化值组与高过氧化值组样品进行了零级反应动力学分析,以加速氧化时间

( $x$ )为横坐标,过氧化值( $y$ )为纵坐标,拟合得到零级反应方程,结果如表 2 所示。

表 2 不同 IP 值二次精炼棕榈液油的零级氧化动力学模型参数

Table 2 Parameters of kinetic model for zero level oxidation of secondary refined palm olein with different IP values

组别	样品编号	零级反应方程	反应速率常数( $k$ )/(mmol/(kg · d))	决定系数( $R^2$ )
低过氧化值组	S1	$y = 1.1364x - 0.9005$	1.1364	0.9383
	S2	$y = 1.1937x - 0.6264$	1.1937	0.9614
	S3	$y = 0.8632x - 0.3025$	0.8632	0.9379
	S4	$y = 0.7737x - 0.5819$	0.7737	0.9235
	S5	$y = 0.7548x - 0.6682$	0.7548	0.7991
	S6	$y = 0.5672x - 0.5026$	0.5672	0.8924
	S7	$y = 0.6306x - 0.3562$	0.6306	0.9326
	S8	$y = 0.7034x - 0.8238$	0.7034	0.9034

续表 2

组别	样品编号	零级反应方程	反应速率常数( $k$ )/(mmol/(kg·d))	决定系数( $R^2$ )
高过氧化值组	S9	$y = 1.1024x - 1.2205$	1.1024	0.8504
	S10	$y = 1.2059x - 0.7310$	1.2059	0.8608
	S11	$y = 0.5629x - 0.4376$	0.5629	0.8648
	S12	$y = 0.8334x - 0.2338$	0.8334	0.9165
	S13	$y = 1.1644x - 0.1605$	1.1644	0.9663
	S14	$y = 0.9594x - 0.6138$	0.9594	0.9548

由表 2 可知,所有测试样品在 60 °C 烘箱加速氧化过程中零级氧化反应动力学模型拟合方程的决定系数均大于 0.79,说明拟合度高,其中反应速率常数可以反映零级氧化反应速率。在不区分过氧化值的情况下,将零级反应速率常数与油脂 IP 值进行相关性分析,结果见图 3。由图 3 可以看出,不区分过氧化值时,二次精炼棕榈液油的 IP 值与零级反应速率的 Pearson 相关系数仅为 -0.30,不存在显著相关性。

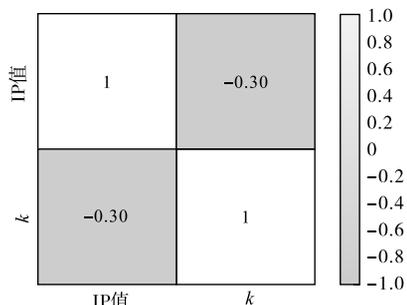


图 3 油脂 IP 值与零级反应速率的相关性

Fig. 3 Correlation between oil IP values and zero level reaction rate

level reaction rate

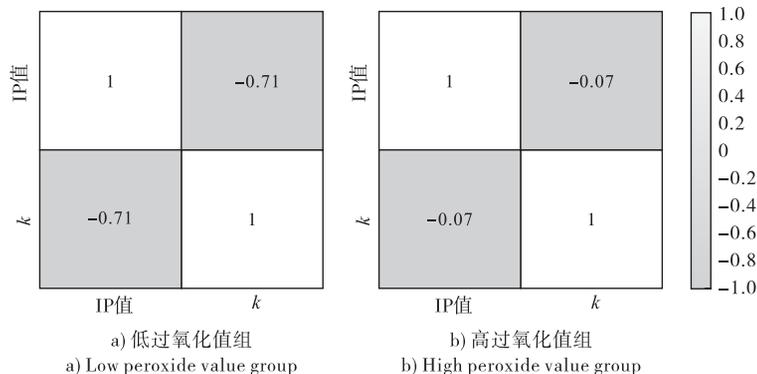


图 4 低过氧化值组与高过氧化值组油脂 IP 值与零级反应速率的相关性

Fig. 4 Correlation between oil IP values and zero level reaction rate for low and high peroxide value groups

基于上述分析可以得出:利用 IP 值作为参考指标评价二次精炼棕榈液油在 60 °C 烘箱加速氧化过程中的热稳定性时,需要考虑油脂的初始过氧化值。以本研究为例,当油脂过氧化值低于 0.34 mmol/kg 时,IP 值对烘箱加速氧化过程中的氧化速率具有一定的指导意义,但是当油脂初始过氧化值高于 0.34 mmol/kg 时,IP 值对烘箱加速氧化过程中的氧化速率指导作用不大。

对过氧化值进行区分,将低过氧化值组与高过氧化值组零级反应速率常数与油脂 IP 值进行相关性分析,结果见图 4。

由图 4 可知:将过氧化值进行区分后,低过氧化值组的 IP 值与零级反应速率呈高度负相关,Pearson 相关系数为 -0.71,说明 IP 值越大,加速氧化过程中的过氧化值上升速率越缓慢;但是在过氧化值较高的情况下,IP 值与零级反应速率不存在相关性,其 Pearson 相关系数仅为 -0.07。出现该现象的原因可能是高过氧化值组油脂在加速氧化实验前油脂自身可能已经出现了一定程度的氧化,其平均反应速率常数为 0.9714,大于低过氧化值组的 0.8279 (表 2),说明高过氧化值组的油脂可能已经触发了油脂氧化的自由基链引发,加快了链式反应的速率<sup>[8-9]</sup>,导致在加速氧化实验中氢过氧化物生成量显著增加<sup>[9-10]</sup>,所以整体的过氧化值上升速率有所增加,因此通过 IP 值无法准确评估高过氧化值油脂在加速氧化过程中的氧化速率。

### 2.3 不同 IP 值二次精炼棕榈液油的高温加热性能

挑选了过氧化值较低,且酸值不存在显著性差异,而 IP 值具有显著性差异的 3 组二次精炼棕榈液油样品(S1、S4、S7)在煎炸温度(170 °C)下进行加热性能的测试。由于高温加热实验与周期性的煎炸实验具有较高的相似性<sup>[11]</sup>,且在高温加热过程中过氧化值呈现波动变化<sup>[12]</sup>,所以与常规加速氧化实验考察过氧化值不同,高温煎炸实验油脂品质主要用极

性物质含量与酸值进行表征,这也是 GB 2716—2018 中对于煎炸油所强制规定的两个指标。在高

温加热过程中不同 IP 值油脂的极性物质含量与酸值的变化情况如图 5 所示。

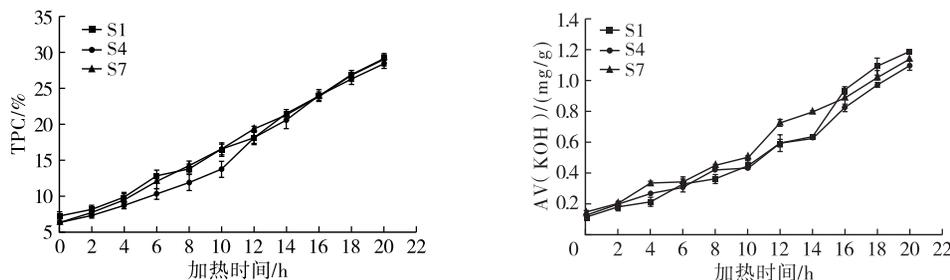


图 5 高温加热过程中不同 IP 值油脂极性物质含量与酸值的变化

Fig. 5 Changes of polar substance content and acid value of oils with different IP values during heating at high temperature

由图 5 可知,二次精炼棕榈液油的初始极性物质含量在 6.3% ~ 7.2%,酸值(KOH)在 0.11 ~ 0.14 mg/g,没有显著性差异。随着加热进程的延续,所有油脂的极性物质含量与酸值均呈现上升趋势。值得注意的是,3 个油样的极性物质含量与酸值曲线几乎重合,仅有个别点存在很小差异。以煎炸油极性物质限量标准(27%)作为参照,所有油样均在 18 ~ 20 h 超过标准,当加热至终点 20 h 后,S1、S4、S7 的极性物质含量分别为 29.1%、28.4%、28.9%,不存在显著性差异( $p > 0.05$ )。以酸值(KOH)作为参照,所有油脂在加热进程中均未超过国标中规定的限量标准(5 mg/g),并且加热终点时 S1、S4、S7 的酸值(KOH)分别为 1.19、1.10、1.14 mg/g,同样没有显著性差异( $p > 0.05$ )。

不同 IP 值的二次精炼棕榈液油的高温使用性能没有显著性差异,所有油脂的使用寿命均约为 18 h。这可能是因为油脂 IP 值相对是一个静态的指标,而油脂使用过程中相关指标是一个动态变化,在高温使用状态下对油脂破坏程度更加剧烈,且油脂在自动氧化的基础上还夹杂着如热氧化、热聚合、水解等各种反应<sup>[8]</sup>。因此,二次精炼棕榈液油的 IP 值无法对其高温使用性能进行评估。

### 3 结论

利用 IP 值作为指标评价二次精炼棕榈液油在 60 °C 烘箱加速氧化过程中的热稳定性时,需要考虑油脂的初始过氧化值。当油脂的初始过氧化值低于 0.34 mmol/kg 时,IP 值对烘箱加速氧化速率具有一定的指导意义;但当油脂的初始过氧化值高于 0.34 mmol/kg 时,IP 值对烘箱加速氧化速率指导作用不大。此外,二次精炼棕榈液油的 IP 值无法对其高温使用性能进行评估。

### 参考文献:

[1] 王漂彬,赵金言. 从印尼棕榈油出口政策反复看我国食用植物油安全[J]. 农业发展与金融, 2022(8): 54-57.

- [2] 孙玉萍,刘启东,杨亚,等. 大豆油和棕榈油煎炸薯条过程品质评价[J]. 中国油脂, 2023, 48(3): 18-24, 39.
- [3] 牛付欢,梁俊梅,张余权,等. 油脂 OSI 加速氧化条件下氧化机制初探[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(10): 67-71.
- [4] LU L, LUO K, LUAN Y, et al. Effect of caffeic acid esters on antioxidant activity and oxidative stability of sunflower oil: Molecular simulation and experiments [J/OL]. Food Res Int, 2022, 160: 111760 [2023-08-28]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111760>.
- [5] 陆洋,杨波涛,陈凤香. 五种天然抗氧化剂 Rancimat 法对食用油的抗氧化效果评估[J]. 食品工业, 2009, 30(3): 3-6.
- [6] 常桂芳. 棕榈油及其相关油脂在食品工业中的应用[J]. 冷饮与速冻食品工业, 2002(3): 20-22.
- [7] 动植物油脂生育酚及生育三烯酚含量测定 高效液相色谱法: GB/T 26635—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [8] YOON S H, JUNG M Y, MIN D B. Effects of thermally oxidized triglycerides on the oxidative stability of soybean oil [J]. J Am Oil Chem Soc, 1988, 65(10): 1652-1656.
- [9] 徐子扬. 高油酸植物油在加热过程中的组分变化与评价[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2020.
- [10] FARHOOSH R, HOSEINI - YAZDI S Z. Shelf - life prediction of olive oils using empirical models developed at low and high temperatures [J]. Food Chem, 2013, 141(1): 557-565.
- [11] DEBNATH S, RASTOGI N K, GOPALA KRISHNA A G, et al. Effect of frying cycles on physical, chemical and heat transfer quality of rice bran oil during deep - fat frying of poori: An Indian traditional fried food [J]. Food Bioprod Process, 2012, 90(2): 249-256.
- [12] NDUKA J K C, OMOZUWA P O, IMANAH O E. Effect of heating time on the physicochemical properties of selected vegetable oils [J/OL]. Arab J Chem, 2021, 14(4): 103063 [2023-08-28]. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2021.103063>.