

沙蒿籽油的氧化稳定性研究

马文平¹, 纳 鹏², 蔡同一³, 叶力勤¹, 李 宁¹

(1.宁夏农林科学院农业部枸杞产品质量监督检验中心, 宁夏 银川 750000; 2.宁夏大学化工学院, 宁夏 银川 750002; 3.中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘 要: 白沙蒿是重要的沙生植物, 其籽富含营养物质。采用烘箱加速法, 以过氧化值(POV)为指标对超临界 CO₂ 流体提取的沙蒿籽油进行氧化稳定性研究, 结果表明: 用超临界 CO₂ 流体提取的沙蒿籽油氧化稳定性强于索氏提取的沙蒿籽油但明显不如市售的其它植物油稳定, 将不同组合的抗氧化剂加入沙蒿籽油中进行抗氧化性试验, 表明 TBHQ 与 VC 的协同抗氧化性最强。

关键词: 沙蒿籽油; 氧化稳定性; 抗氧化剂

Study on Oxidation Stability of ASK

MA Wen-ping¹, NA Peng², CAI Tong-yi², YE Li-qin¹, LI Ning¹

(1.The Supervision and Inspection Center of Chinese Wolfberry Product Quality of Ministry of Agriculture, Ningxia Farming and Forestry Academy of Sciences, Yinchuan 750000, China; 2.College of Chemical Industry Ningxia University, Yinchuan 750002, China; 3.College of Food Science and Nutrition Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Artemisia sphaerocephala krasch(ASK) is an important plant grown in desert regions. The seeds is rich in nutrients. The study on oxidative stability of ASK seed oil was carried out by means of supercritical carbon dioxide fluid extraction with POV as an index. The results showed that: oxidation stability of ASK seed oil extracted by supercritical carbon dioxide fluid was steadily stronger than that by means of Suo. But the stability of oil was obviously inferior to the other products in market. Experiments of anti-oxidation with mixation of different anti-oxidation into ASK seed oil indicated that combination of TBHQ with VC performed high anti-oxidation.

Key words: seed oil of ASK; oxidative stability; anti-oxidation

中图分类号: TS221

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2004)01-0059-04

油脂在贮藏和使用过程中, 其中的不饱和脂肪酸因空气, 光照, 酶及金属离子等作用, 会发生自动氧化反应致油质酸败劣变, 产生强烈的刺激性气味, 俗称哈味。油脂氧化后, 其中的维生素和必需脂肪酸等多种营养成分遭到破坏, 食用氧化后的油脂对人体健康有不良影响^[1]。

超临界 CO₂ 流体萃取的沙蒿籽油, 不饱和脂肪酸大于 90%, 且含有丰富的维生素 E 及甾醇, 黄酮类等有益成分, 从其功能成分上分析, 应属于植物油脂中的具保健作用的油脂。作为一种新开发的油脂, 为了更好的加以利用, 有必要对其氧化稳定性, 贮藏性做深入研究, 为该油脂的大规模生产开发奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材料

花生油、大豆油、葵花油、色拉油、胡麻油、均为市售新鲜油脂。

沙蒿籽油为超临界 CO₂ 流体萃取和采用索氏石油醚提取法所得。

1.1.2 化学试剂与抗氧化剂

化学试剂 三氯甲烷、冰醋酸、碘化钾、可溶性淀粉、硫代硫酸钠、重铬酸钾等 均为分析纯(AR)。

抗氧化剂 PG, 食品级, 结晶粉末、无异味、易溶于乙醇、油脂、能溶于水 浙江温州瓯海精细化工有限公司。TBHQ 晶粉末状, 北京科华特种试剂联合开发中心; 维生素 C 食品级; 柠檬酸 食品级。

1.1.3 仪器

高速粉碎机; 电子天平; 烘箱; 其它常用玻璃仪器。

收稿日期: 2003-06-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30260072)

作者简介: 马文平(1966-), 男, 副研究员, 硕士, 从事农副产品贮藏与加工工程方面的研究。

1.2 试验方法

1.2.1 沙蒿籽油的氧化加速方法

采用Schaal烘箱法,取50g油样,放入100ml烧杯中敞口,混匀,将油样放入 $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温烘箱中,加速氧化,每隔24h搅拌一次,定期测定油样的过氧化值(POV)。

1.2.2 过氧化值的测定(GB/T5009 37-1996)

称取油样2~3g(准确至0.01g),置于250ml具塞锥形瓶中,加入30ml三氯甲烷与冰醋酸(2:3)的混合液,摇匀,再加入1ml饱和碘化钾溶液,立即加塞,轻轻振荡0.5min,然后放置暗处3min。取出,加入100ml蒸馏水,摇匀,立即用0.002mol/L的标准硫代硫酸钠溶液进行滴定至溶液为淡黄色时加1ml淀粉指示剂(10g/L),滴定至蓝色消失,同时作空白试验。

1.2.3 计算

$$\text{POV}_1 = (V_1 - V_2) \times C \times 0.1269 \times 100/M$$

$$\text{POV}_2 = \text{POV}_1 \times 78.8$$

式中:POV₁—样品的过氧化值, g/100g;

POV₂—样品的过氧化值, meq/kg;

V₁—一样品消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积, ml;

V₂—试剂空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积, ml;

C—硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度, mol/L;

M—一样品质量, g;

0.1269—与1.00ml硫代硫酸钠标准滴定溶液

[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000\text{mol/L}$]相当的碘的质量, g;

78.8—换算因子。

1.2.4 数据处理方法

油脂氧化反应^[2~4]在动力学上属于一级反应,反应方程为:

$$-dc/dt = kc \quad (1)$$

进行积分推导得方程:

$$\ln c = -kt + \ln c_0 \quad (2)$$

其中c为过氧化值(单位, meq/kg); k为速度常数; t为时间(单位, h); c₀为油样起始过氧化值。

利用上述方程,首先算出 60°C 下试样的氧化速度常数k,令 $y = \log c$, $x = t$ 即可求出k。以 $\ln c$ 对t进行回归计算,可得 60°C 下各油样的回归方程。

然后,根据上述方程分别求出各样品的过氧化值达到预定指标12meq/kg时所需的时间,即为诱导时间。

主要采用EXCEL软件中的数据分析方法和绘图工具处理试验数据。

2 结果与分析

2.1 沙蒿籽油的自氧化

采用Schaal烘箱法,分别取用超临界CO₂流体萃取(1#)和采用索氏石油醚(2#)提取法所得沙蒿籽油,置于 $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温烘箱中,每隔一定时间取样测其过氧化值(POV),沙蒿籽油的过氧化值随时间变化的结果见表1。

表1 沙蒿籽油的自氧化 POV值(单位, meq/kg)

时间(h)	0	14.67	20	35.57	43.73	60.07	67.15	77.82	83.57
1#(POV)	3.55	10.30	13.75	24.85	28.6	41.25	46.5	61.5	67
时间(h)	0	10.75	17.42	34.75					
2#(POV)	4.4	16.9	21.8	37.1					

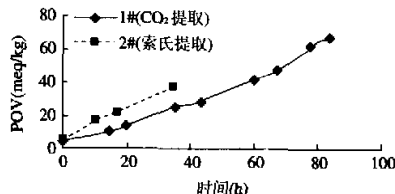


图1 不同提取方式的沙蒿籽油的自氧化

表中1#数据的回归方程为: $\ln c = 1.7786 + 0.03145t$, POV=12meq/kg时的诱导时间 $t = 22.46\text{h}$ 。2#数据的回归方程为: $\ln c = 1.8482 + 0.0574t$, POV=12meq/kg时的诱导时间 $t = 11.09\text{h}$ 。

回归方程经F检验,1#在 $\alpha = 0.01$ 水平上极显著,相关系数 $R = 0.96$ 。2#在 $\alpha = 0.05$ 水平上显著, $R = 0.92$ 。由以上结果可以看出,用超临界CO₂流体萃取的沙蒿籽油(1#)比之用索氏石油醚提取法所得沙蒿籽油(2#)稳定性强,另外,在试验中也发现,用超临界CO₂流体萃取,原料和油脂在萃取过程中受温度影响小,油脂的起始POV低。而用索氏提取,石油醚在 50°C 以上的温度回流较长的时间,可能对油脂的稳定性有较大的影响。

2.2 沙蒿籽油与其它植物油氧化稳定性的比较

分别取市售的胡麻油、菜籽油、葵花油、豆油,采用相同的试验方法,测其自氧化过程中的过氧化值,结果见表2。

试验分析结果见表3。

表2 沙蒿籽油与其它植物油氧化稳定性的比较 POV值 (单位, meq/kg)

时间(h)	0	28.67	47.67	75.17	101.17	128.83	142.5	166.5
胡麻油 POV	0.7	2.7	4.5	8.7	14.3	18.7	25.5	32.5
时间(h)	0	17.5	92	136.33	226.17			
菜籽油 POV	1.1	1.3	3.7	11.5	27.42			
时间(h)	0	28.5	54.5	74.17	96	120	211	
葵花油 POV	2.95	9.5	15.7	20.79	27.18	33.9	56.46	
时间(h)	0	28.5	54.5	74.17	96	120	211	
豆油 POV	5.4	11.3	17.3	21.44	27.35	33.19	54.57	

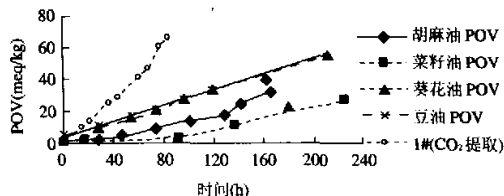


图2 沙蒿籽油与其它植物油氧化稳定性的比较

表3 其它常用植物油脂的氧化稳定性

油品	回归方程	相关系数 R	POV=12meq/kg 时的诱导时间 t(h)
胡麻油	$Lnc=0.0218t+0.217$	0.97	104.03
菜籽油	$Lnc=0.0149t+0.0762$	0.99	161.66
葵花油	$Lnc=0.0127t+1.7984$	0.90	54.06
豆油	$Lnc=0.01028t+2.1191$	0.94	35.58

注：以上回归方程经 F 检验，均在 $\alpha=0.01$ 水平上显著。

以上回归方程经 F 检验，均在 $\alpha=0.01$ 水平上显著。

由分析结果可以看出，尽管沙蒿籽油中维生素 E 含量较高，但其氧化稳定性不如市售的普通油品，究其原因，可能是其中所含不饱和脂肪酸高的所致，见表 4。

表4 主要食用油脂中脂肪酸组成^[9](%)

油品	油酸	亚油酸	亚麻酸	不饱和脂肪酸总量	诱导时间 t(h)
胡麻油					
菜籽油	19	14	8	41	161.66
葵花油	29	52		81	54.06
豆油	25	51	9	85	35.58
沙蒿籽油	8	81.36	2.31	91.67	22.46

显然，表中不饱和脂肪酸含量高的油脂稳定性越差。研究表明，油脂氧化稳定性与其所含不饱和脂肪酸直接相关，不饱和程度高的脂肪酸均表现出较低的氧化稳定性^[6,7]。这是因为油脂中不饱和脂肪酸中双键极不稳定，在空气中易于氧化，称为自动氧化反应。尤其是油脂中的亚油酸，具有 1,4-戊二烯结构使它对氧化的敏感性远远超过(约为 20 倍)油酸(其中含有丙烯基结构)，因为亚甲基受到相邻的两个双键的双重激活作用。在这个位置失去氢后产生戊二烯自由基中间物，它与分子氧反应生成等量的 9-与 13-共轭二烯氢过氧化物的混合物^[5]。而饱和脂肪酸由于没有双键，基本上不参与自氧化反应。

2.3 添加抗氧化剂对沙蒿籽油抗氧化性的影响

提高油脂抗氧化性的方法较多，如低温、密闭贮藏、改善加工条件、使用脱氧剂及抗氧化剂等。其中添加抗氧化剂是一种简单、经济而又理想的方法。本文采用添加抗氧化剂的方法研究沙蒿籽油的抗氧化性能。目前国内常用的油溶性抗氧化剂主要有：丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)、没食子酸丙酯(PG)、叔丁基对苯二酚(TBHQ)及维生素 E。据文献报道，上述几种抗氧化剂的抗氧化性能为 TBHQ > PG > BHT > BHA。由于毒性问题，BHT 在美国和日本已停止使用，BHA 在日本已禁止使用^[8]，而在食品管理法允许使用，效果较好的合成抗氧化剂的情况下，维生素 E 一般不用于植物油^[9]。

综合考虑上述几种抗氧化剂的性质、抗氧化性能、安全性、经济性以及沙蒿籽油自身已含有一定量的维生素 E，本文选用 TBHQ、PG 并与增效剂混合复配等方式研究沙蒿籽油的抗氧化性能。

2.3.1 抗氧化剂的抗氧化活性评价

抗氧化剂的强弱是通过测定和比较它们在加入油脂或

含有油脂体系中后其氧化稳定性增加的程度来确定的。目前使用较多的一个指数就是抗氧化系数(Oxidation Protection Factor-Pf)，它被定义为加入抗氧化剂后的氧化诱导期(Induction Period-IPAntiox)除以未加入抗氧化剂(空白)的氧化诱导期(IPcontr)：Pf= IPAntiox/ IPcontr。如抗氧化剂的 Pf 值愈高，说明它的抗氧化活性愈强。一般说，判断某一种物质有无抗氧化活性或有无催化氧化活性比较容易。例如 Pf=1，则该物质既无抗氧化活性也无催化氧化活性；Pf < 1，则表明该物质有催化氧化活性。Pf > 1 则表明该物质有抗氧化活性。但是，什么情况下为明显的抗氧化活性，什么情况下为强的抗氧化活性，就难以统一。在通常情况下，如 $2 \leq Pf < 3$ 则表明该物质有抗氧化活性；如 $3 \leq Pf < 2$ ，表明该物质有明显的抗氧化活性；如 Pf > 3，则表明该物质有强的抗氧化活性^[10]。

2.3.2 实验方法与结果

采用烘箱加速氧化法。于干燥的 250ml 烧杯中称沙蒿籽油样 50.00g，加入一定量、一定组合的抗氧化剂，充分摇匀后置于 $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温烘箱中，每隔一段时间取样测其过氧化值。以过氧化值达到 12meq/kg 为标准，计算诱导期和抗氧化剂的抗氧化因子 Pf。结果如下：

试验结果分析见表 5、图 3。

表5 添加抗氧化剂对沙蒿籽油抗氧化性的影响

实验号	回归方程	相关系数	诱导时间 t(h)	抗氧化系数 Pf
1	$Lnc=0.04725t+1.6721$	0.96	17.2	Pf < 1
2	$Lnc=0.01265t+1.64916$	0.99	66.07	Pf > 3
3	$Lnc=0.03263t+1.77237$	0.95	21.84	Pf=1
4	$Lnc=0.0098t+1.659$	0.96	84.28	Pf > 3
5	$Lnc=0.03566t+1.7124$	0.95	21.66	Pf=1

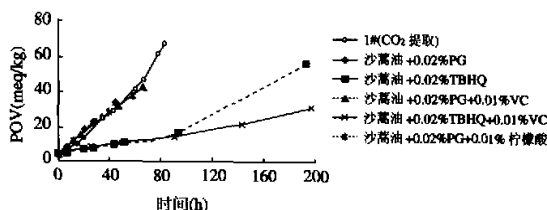


图3 不同抗氧化剂的抗氧化效果

回归方程经 F 检验，5 号在 $\alpha=0.05$ 水平上显著，其余在 $\alpha=0.01$ 水平上显著。由试验分析结果可以得出，PG 及其复合物对沙蒿籽油几乎不具有抗氧化性或者说抗氧化性较差，不能作为沙蒿籽油的抗氧化剂使用，而 TBHQ 对沙蒿籽油有强的抗氧化活性，尤其是与 VC 复合使用，具有明显的增效作用，可以作为沙蒿籽油的抗氧化剂使用。

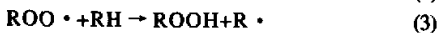
2.3.3 讨论

不饱和脂肪酸(RH)与氧的自动氧化反应一般包括自由基的引发、传递和终止三个过程。在诱导期，不饱和脂肪中痕量金属、光和热使其失去氢形成脂肪自由基

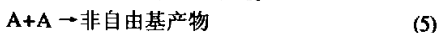
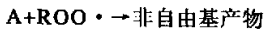
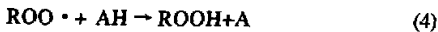
表6 抗氧化剂与增效剂的协同抗氧化作用

实验号	时间(h)	0	7	20.17	28	44	52	94.33	193.75
1	沙蒿油 +0.02%PG	3.95	8.33	18.47	22.46	33.95			
2	沙蒿油 +0.02%TBHQ	3.95	5.5	7.44	7.98	10.08	11.1	17.1	56.32
3	时间(h)	0	6.5	18	47.5	66.5			
POV	沙蒿油 +0.02%PG+0.01%VC	3.95	8.1	15.2	31.68	42.05			
4	时间(h)	0	6.5	25.5	47.5	91.17	143.5	198.33	
POV	沙蒿油 +0.02%TBHQ+0.01%VC	3.95	4.8	8.2	10.6	14.8	22.07	31.2	
5	时间(h)	0	11.68	40	59				
POV	沙蒿油 +0.02%PG+0.01%柠檬酸	3.95	11.9	27.8	37.4				

(R·), 脂肪自由基与氧反应形成过氧自由基(ROO·); 在传递期过氧自由基进一步与脂肪反应生成氢过氧化物(ROOH), ROOH为自动氧化的主要产物^[11]。



抗氧化剂(AH)可与ROO·反应生成稳定自由基(A)而阻断这种链反应。



VE在生物体系中被认为是一种链阻断型抗氧化剂,可抑制脂肪过氧化的自由基链反应。当VE存在时,反应(4)、(5)会很快进行,且反应(5)为不可逆。当低浓度VE与过氧自由基在氧充足条件下反应,可通过反应(5)形成稳定产物而终止自动氧化;而VE在高浓度时,在多不饱和脂肪酸自动氧化中却有助氧化作用。Dubois报道了富含VE的葡萄籽油的助氧化性,他认为VE可加快氢过氧化物的分解,形成自由基,促进脂肪酸自动氧化;Loury报道,当VE浓度超过0.1%时,对豆油有助氧化作用,他认为VE产生的自由基(α -T·)可促进脂肪酸自动氧化的链传递;Khafisov发现VE在0.05%~0.07%时,在棉籽油中有抗氧化性,但在高浓度却有助氧化性;Cillard认为VE的助氧化作用与其高度不稳定性有关,VE的氧化可促进过氧自由基(·OOH)生成,对亚油酸有助氧化作用。Yamauchi认为VE在低浓度可抑制亚油酸甲脂的氢过氧化物生成,但在高浓度却促进氢过氧化物生成。

因此,研究者普遍认为,VE仅在低浓度下有抗氧化性,随其浓度增加抗氧化性减弱,当浓度增加到一定值时,就表现出助氧化性,这个浓度随条件而变。

由以上研究结论可知,沙蒿籽油氧化稳定性较差,应该与其中高含量的亚油酸和高浓度的VE含量(超过0.1%)有关。说明沙蒿籽油中VE有助氧化作用。当然,这个结论仍需试验进一步证实。

另外,VC在沙蒿籽油的抗氧化性试验中表现出较强的协同增效作用。这与VC在油脂中的抗氧化机制密切相关。Pryor认为VC同VE一样是一种链阻断型抗氧化剂,可有效捕获过氧自由基,同时VC可将VE自由基还原为VE。VC的抗氧化机制有如下四点:

(1) VC属于提供氢原子型的抗氧化剂。其羟基与碳碳

双键共轭,VC羟基上的氢原子可提供给活泼的自由基,自身形成稳定的自由基,从而终止自动氧化链反应。

(2) VC是优良的除氧剂,在有氧封闭体系中VC氧化生成脱氢抗坏血酸,通过消耗氧而抑制氧化反应。

(3) VC具有整合金属离子的特性。一些变价金属离子可启动自动氧化,金属离子被整合后形成相对稳定的螯合物,从而降低油脂自动氧化速度,提高自由基受体的抗氧化性。

(4) VC具有强还原性,可有效还原油脂中过氧化物,使之失去活性,从而阻止它们产生自由基而诱发自动氧化反应。

3 结 论

超临界CO₂流体萃取的沙蒿籽油稳定性及品质好于其它方法。

沙蒿籽油中不饱和脂肪酸含量高,易于发生氧化反应,稳定性不如其它食用植物油。

TBHQ对沙蒿籽油有强的抗氧化活性,抗坏血酸和柠檬酸有协同抗氧化性,且抗坏血酸优于柠檬酸。

参考文献:

- [1] 朱加虹.浅淡油脂酸败及其过氧化值测定[J].食品工业,2001,(3):44-46.
- [2] 张逸珍.动力学方法在谷物食品贮存期预测上的应用[J].食品科学,1996,17(7):60-62.
- [3] 张蓉晖,肖凯军,银不容.利用动力学理论预测蛋卷货架寿命的研究[J].食品研究与开发,2001,22(5):51-53.
- [4] 杨晓泉.计算机在食品工程中的应用[M].广州:华南理工大学出版社,1999.
- [5] 刘邻渭.食品化学[M].陕西科学技术出版社.
- [6] 李久盛,王大璞,杜上鉴.油脂氧化稳定性几种分析方法的比较[J].分析测试学报,1999,18(5):12-14.
- [7] E D Mehlenbacher V C. The analysis of fats and oils[M]. Illinois: The Garrard Press, Publishers Champaign, 1960.188-191.
- [8] 孙登文.VE抗油脂氧化的功能探讨[J].中国油脂,1996,(3).
- [9] 吴季洪.抗氧化剂在油脂食品中应用功能[J].粮食与油脂,1994,(4).
- [10] 翁新楚,吴侯.抗氧化剂的抗氧化活性的测定方法及其评价[J].中国油脂,2000,25(6):119-122.
- [11] 李忠.枸杞子类胡萝卜素化学及抗氧化作用研究[D].98博士学位论文.