

抗氧化剂对杜仲籽油抗氧化性能影响的研究

麻成金¹, 黄 群¹, 欧阳玉祝¹, 余 佶¹, 张永康², 马美湖³

(1. 吉首大学食品科学研究所, 湖南 吉首 416000; 2. 湖南省林产化工工程重点实验室, 湖南 张家界 427000; 3. 湖南农业大学食品科技学院, 湖南 长沙 410128)

摘 要: 采用 Schaal 耐热实验法, 以过氧化值(POV)为指标, 研究了温度、时间对杜仲籽油自氧化过程的影响及添加抗氧化剂对杜仲籽油抗氧化性能的影响。结果表明, 温度、时间对杜仲籽油的自氧化过程有显著影响, 且温度的影响更明显; 叔丁基对苯二酚(TBHQ)对杜仲籽油具有良好的抗氧化效果, 异VC和柠檬酸均对TBHQ与没食子酸丙酯(PG)复配而成的复合抗氧化剂表现出较强的抗氧化协同作用, 异VC的抗氧化协同作用优于柠檬酸; 添加0.02% TBHQ+0.005% PG+0.01% 柠檬酸或0.02% TBHQ+0.005% PG+0.01% 异抗坏血酸复合抗氧化剂, 可使杜仲籽油在20℃条件下的预期贮藏时间从2个月延长至14~15个月。

关键词: 杜仲籽油; 自氧化; 抗氧化剂; 复合抗氧化剂; 增效剂; 抗氧化性能; 贮藏时间

Effects of Anti oxidants on the Anti -oxidative Protection of *Eucommia* Seed Oil

MA Cheng-jin¹, HUANG Qun¹, OUYANG Yu-zhu¹, YU Ji¹, ZHANG Yong-kang², MA Mei-hu³

(1. Institute of Food Science, Ji shou University, Ji shou 416000, China;

2. Key Laboratory of Hunan Forest Product and Chemical Industry Engineering, Zhangjiajie 427000, China;

3. College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: The effects of temperature and time on the auto-oxidation of *Eucommia* seed oil and anti-oxidative protection of several antioxidants in *Eucommia* seed oil were studied by Schaal experiment according to POV(peroxide value) of *Eucommia* seed oil. The results show that POV of the oil is affected by temperature and time greatly, and the effect of temperature is greater. The Antioxidant, combines with TBHQ(tert-butyl hydroquinone) and PG(propyl gallate), has good anti-oxidative protection for the oil. TBHQ with PG and isoascorbic acid or citric acid exhibited great anti-oxidative protective and synergistic effect in the oil. Isoascorbic acid is better than citric acid. When 0.02% TBHQ with 0.005% PG and 0.01% isoascorbic acid or with 0.005% PG and 0.01% citric acid is used in the oil, the assurance period of the oil could be prolonged from 2 months to 14~15 months in 20℃ respectively.

Key words: *Eucommia* seed oil; auto-oxidation; antioxidant; combined antioxidant; synergists; anti-oxidative protection; storage time

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)10-0050-04

杜仲(*Eucommia ulmoides* Oliv.)是我国特有的名贵中药材, 主要分布在湖南、陕西、四川、湖北、贵州等地区, 在我国湖南慈利、贵州遵义等地建有规模化的杜仲生产基地, 开发应用前景十分广阔。杜仲翅果的出籽率约27%~28%, 杜仲籽含油量一般在27%~33%, 杜仲籽油中富含多不饱和脂肪酸, 其中亚油酸11%~13%, 亚麻酸61%~63%^[1~3], 在加工、贮藏及销售过程中极易氧化酸败。

目前, 国内外对杜仲籽油的研究才刚刚起步, 主要集中在油脂的提取和成分分析方面^[4~6], 对其抗氧化性能研究的文献报道较少^[7], 特别是采用添加抗氧化剂提高其抗氧化性能的研究未见报道。本文对杜仲籽油自氧化和添加食品抗氧化剂的抗氧化性能进行探讨, 并根据 Schaal 耐热实验结果, 对杜仲籽油在常温常压下的预期贮藏时间进行预测, 旨在为杜仲籽油的加工和贮藏提供实验基础和参考数据。

收稿日期: 2006-07-24

基金项目: 2004年湖南省技术创新项目(湘经科技[2004]307号); 湖南省社科联重大项目(05042001)

作者简介: 麻成金(1963-), 男, 副教授, 研究方向为功能性食品和食物资源开发与利用。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

杜仲籽油 成熟杜仲翅果购于湖南省张家界市慈利县杜仲生产基地,经脱壳等预处理后得杜仲籽,在电热真空干燥箱中烘干并粉碎至30~40目,然后采用超临界CO₂萃取杜仲籽油,供实验用。

三氯甲烷、冰醋酸、硫代硫酸钠、碘化钾、可溶性淀粉、柠檬酸、异VC等均为AR级;抗氧化剂TBHQ、BHT、PG等均为国产食品添加剂。

1.2 仪器

GZX-9146MBE型电热鼓风干燥箱;ZK072型电热真空干燥箱;JA2003电子天平;AE-200电子分析天平;SPX-250B-Z型生化培养箱以及测定油脂过氧化值POV所需的玻璃仪器等。

1.3 杜仲籽油的自氧化实验

将杜仲籽油置于一定温度的恒温箱中,每隔一定时间取油样分析,测定过氧化值(POV),以POV为指标,探讨杜仲籽油自氧化程度随温度和时间变化关系^[8]。

1.4 杜仲籽油的抗氧化实验

采用Schaal耐热实验法,以不添加抗氧化剂的油样为对照组,按选定的配方于杜仲籽油中分别加入不同的抗氧化剂,在60℃恒温条件下,每隔一定时间取油样测定其过氧化值(POV),以过氧化值为评价指标,探讨不同抗氧化剂对杜仲籽油抗氧化性能的影响;同时,以POV值达12meq/kg所需时间为诱导时间,计算抗氧化剂的抗氧化因子PF,以PF为其抗氧化相对性能指标,比较不同抗氧化剂及其组合对杜仲籽油的抗氧化效果。PF值为添加抗氧化剂油样的诱导时间与对照组油样的诱导时间之比^[8~12]。

1.5 过氧化值的测定

参照国家标准GB/T5009.37-1996。

1.6 杜仲籽油货架寿命的预测

由Schaal耐热实验得出杜仲籽油在60℃条件下的贮藏时间,并根据温度与油脂货架寿命系数的关系,外推得出20℃条件下杜仲籽油的预期贮藏时间,即为杜仲籽油的预期货架寿命^[12]。

2 结果与分析

2.1 杜仲籽油的自氧化实验

自动氧化是油脂变质的主要途径,遵循自由基链反应机理,首先在单重态氧(¹O₂)的引发下产生烷基自由基R·,然后R·迅速与空气中的氧作用,进一步氧化成过氧化自由基ROO·,ROO·再与未氧化的不饱和脂肪酸形成氢过氧化物(ROOH)和烷基自由基R·,如此循环,使脂肪不断被氧化,最终导致油脂酸败。

于干燥的250ml磨口瓶中,分别称取杜仲籽油样品100.0g,然后置于40、50和60℃的恒温箱中,每隔一定时间取油样分析,测定过氧化值(POV),实验结果见图1。

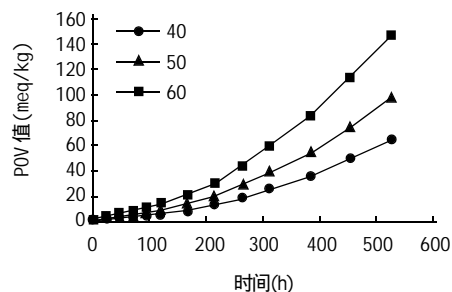


图1 不同温度下杜仲籽油自氧化过程POV值随时间的变化
Fig.1 Changes of POV on the auto-oxidation of *Eucommia* seed oil with the changes of the time at different temperatures

由图1可知,在氧化初期,杜仲籽油POV值的变化速率较缓慢,其主要原因是超临界CO₂流体萃取后的杜仲籽油含有一定量的VE,同时油脂氧化尚处于诱导阶段。杜仲籽油贮存过程中,过氧化值随温度的增加而增加,随时间的延长而增大,且随温度的变化趋势大于随时间的变化。因此,较低温度保存是降低杜仲籽油氧化速率和延长贮藏时间的重要措施之一。

2.2 杜仲籽油的抗氧化性能实验

不饱和脂肪酸含量较高的植物油极易氧化酸败,提高其抗氧化性能的措施主要有低温密闭贮藏、改进提取工艺条件、使用脱氧剂或抗氧化剂、以及采用微胶囊化技术进行处理等。其中添加抗氧化剂是一种简单而又比较经济的方法。目前,国内外常用的油溶性抗氧化剂主要有BHA、BHT、PG、TBHQ和VE等。本实验选择BHT、PG和TBHQ三种抗氧化剂,研究其对杜仲籽油的抗氧化效果。

2.2.1 抗氧化剂对杜仲籽油的抗氧化效果

采用Schaal耐热实验法,分别考察BHT、PG和TBHQ对杜仲籽油的抗氧化效果。首先,三种抗氧化剂分别以0.01%、0.015%、0.02%和0.025%添加量进行抗氧化效果实验,选择抗氧化剂的适宜添加量。实验结果表明,当添加量超过0.02%以上,抗氧化效果的增加并不显著,故选择三种抗氧化剂的添加量为0.02%。然后以未添加抗氧化剂的杜仲籽油为对照组,进行三种抗氧化剂抗氧化效果的对比实验,结果见图2。

由图2可知,在60℃条件下,BHT、PG和TBHQ实验组的过氧化值(POV)均低于对照组,尤其是TBHQ组的POV值远低于对照组。结果表明,BHT对杜仲籽油的抗氧化效果不理想,PG和TBHQ对杜仲籽油均有较好的抗氧化效果,抗氧化作用的大小顺序为TBHQ > PG

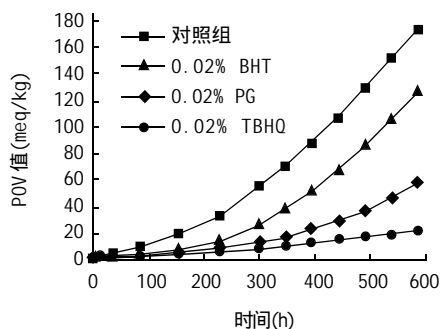


图2 60 条件下三种抗氧化剂对杜仲籽油的抗氧化效果

Fig.2 Effect of three kinds of antioxidant on the *Eucommia* seed oil at 60

> BHT。因此, TBHQ 是杜仲籽油比较理想的抗氧化剂。

2.2.2 抗氧化剂复配的抗氧化效果

复合抗氧化剂的抗氧化效果一般优于单一抗氧化剂, 为了进一步提高 TBHQ 对杜仲籽油的抗氧化效果, 本实验将 TBHQ 与 BHT、PG 分别进行复配后, 添加到杜仲籽油中, 探讨其抗氧化性能, 复合抗氧化剂的总用量控制在 0.025% 左右, 实验结果见图 3。

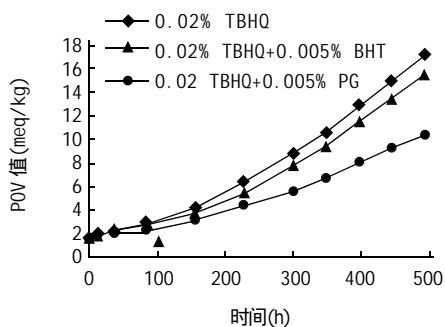


图3 复合抗氧化剂对杜仲籽油的抗氧化效果

Fig.3 Effect of anti-oxidation with different compound antioxidants to the *Eucommia* seed oil

由图 3 可知, 将 TBHQ 分别与 BHT、PG 复配, 其抗氧化效果均优于单独使用 TBHQ 时的抗氧化效果, 其中 TBHQ 与 PG 复配的抗氧化效果比较理想。

2.2.3 增效剂对复合抗氧化剂的增效作用

选择柠檬酸和异 VC 作为增效剂, 添加量为 0.01%, 分别考察其对 TBHQ 与 PG 复配而成的复合抗氧化剂的增效作用, 实验结果见图 4。

由图 4 可知, 柠檬酸和异 VC 都对 TBHQ 与 PG 复合的抗氧化剂表现出较强的抗氧化协同作用, 是良好的增效剂, 且异 VC 的协同效果优于柠檬酸。一方面是由于异 VC 具有较强的还原性, 可降低油脂中氧的浓度, 另一方面可以通过捕获过氧化自由基, 阻断自由基链式反应, 从而抑制油脂氧化; 柠檬酸则主要是与金属离子形

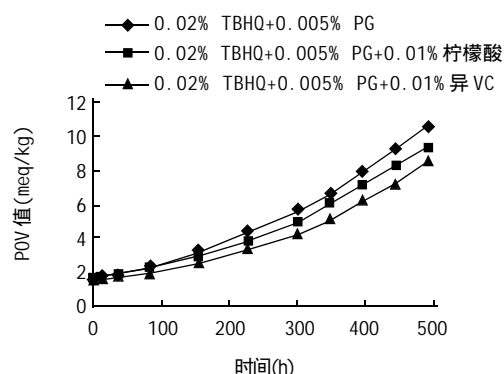


图4 不同增效剂对复合抗氧化剂的作用效果

Fig.4 Effect of different synergists on compound antioxidant

成螯合物, 减少金属离子对油脂氧化的催化活性。使用时, 可根据具体情况加以选择。

2.2.4 不同抗氧化剂对杜仲籽油抗氧化效果的比较实验

在常压和 60 条件下, 进行不同抗氧化剂对杜仲籽油抗氧化效果的比较实验, 实验结果见表 1。

表1 不同抗氧化剂对杜仲籽油抗氧化效果的比较

Table 1 Comparison of anti-oxidative protection of different antioxidants to *Eucommia* seed oil

抗氧化剂	POV 值达 12meq/kg 时间(h)	抗氧化因子 PF
对照组	102	1
0.02%BHT	176	1.73
0.02%PG	275	2.70
0.02%TBHQ	370	3.63
0.02%TBHQ+0.005%BHT	401	3.93
0.02%TBHQ+0.005%PG	571	5.60
0.02%TBHQ+0.005%PG+0.01% 柠檬酸	618	6.06
0.02%TBHQ+0.005%PG+0.01% 异 VC	658	6.45

由表 1 抗氧化因子 PF 值大小可知, TBHQ 复合抗氧化剂具有良好的抗氧化性能, 且以 0.02% TBHQ + 0.005% PG + 0.01%柠檬酸或 0.02% TBHQ + 0.005% PG + 0.01% 异 VC 复合抗氧化剂的作用效果比较理想。

2.3 杜仲籽油货架寿命的预测

根据 Arrhenius 经验公式, 对于正常化学反应, 反应温度每升高 10℃, 反应速度升高 1 倍, 即 $K_{(T+10)}/K_{(T)}=2$, 而反应速度常数(K)与食品货架寿命(Q)成反比, 即 K 值愈大, 食品的货架寿命愈小, $Q_{(T)}/Q_{(T+10)}=2$, 因此, 有表 2 相关数据^[12]。

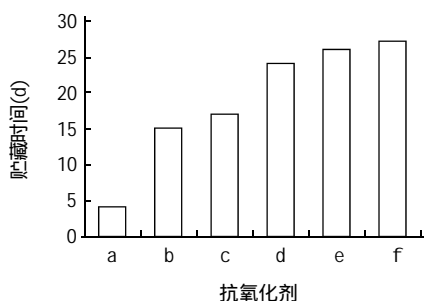
由表 2 可知, Schaal 耐热实验的 1d 相当于 20 条件下贮藏 16d。按国标规定, 油脂的过氧化值上限为 12meq/kg, 由表 2 和表 3 数据可得出 Schaal 耐热实验的贮藏时间及外推到 20 的贮藏时间。计算 60 条件下贮藏时间和预测 20 条件下预期贮藏时间, 计算结果按四舍五入取整数并作图, 见图 5~6。

表3 在60 条件下杜仲籽油贮藏实验
Table 3 Experiments on *Eucommia* seed oil storage at 60

贮藏时间(h)	0	48	96	156	300	396	492	576	648	720
POV(对照组)	1.65	6.07	11.26	19.37						
POV(0.02% TBHQ)	1.65	2.31	2.93	4.12	8.45	12.83				
POV(0.02% TBHQ+0.005% BHT)	1.65	2.21	2.84	4.05	7.82	11.85	15.43			
POV(0.02% TBHQ+0.005% PG)	1.65	2.04	2.45	3.17	5.52	7.85	10.27	12.11		
POV(0.02% TBHQ+0.005% PG+0.01% 柠檬酸)	1.65	1.93	2.36	2.93	4.97	7.21	9.34	11.09	12.59	
POV(0.02% TBHQ+0.005% PG+0.01% 异VC)	1.65	1.81	2.13	2.56	4.22	6.27	8.48	10.44	11.82	13.21

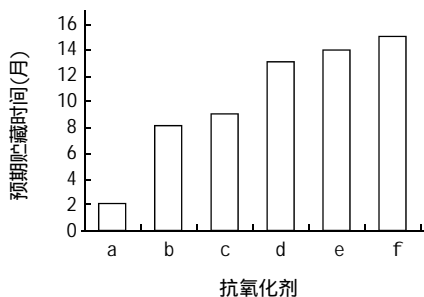
表2 温度与货架寿命系数的关系
Table 2 Relationship between the temperature and assurance period constant

温度()	60	50	40	30	20	10
货架寿命系数	1	2	4	8	16	32



注：a. 对照组；b. 0.02% TBHQ；c. 0.02% TBHQ+0.005% BHT；
d. 0.02% TBHQ+0.005% PG；e. 0.02% TBHQ+0.005% PG+0.01% 柠檬酸；f. 0.02% TBHQ+0.005% PG+0.01% 异VC。

图5 在60 条件下抗氧化剂与杜仲籽油贮藏时间的关系
Fig.5 Relationship between antioxidants and time of *Eucommia* seed oil storage at 60



注：a. 对照组；b. 0.02% TBHQ；c. 0.02% TBHQ+0.005% BHT；
d. 0.02% TBHQ+0.005% PG；e. 0.02% TBHQ+0.005% PG+0.01% 柠檬酸；f. 0.02% TBHQ+0.005% PG+0.01% 异VC。

图6 在20 条件下抗氧化剂与杜仲籽油预期贮藏时间的关系
Fig.6 Relationship between antioxidants and anticipative time of *Eucommia* seed oil storage at 20

由图5和图6的结果可知，在杜仲籽油中添加0.02% TBHQ+0.05% PG+0.01% 柠檬酸或0.02% TBHQ+0.005% PG+0.01% 异VC 复合抗氧化剂，在60 条件下，可使杜仲籽油的贮藏时间由4d 延长到26~27d；而在20 条件下，可使杜仲籽油的预期贮藏时间由2 个月延长至

14~15 个月。

3 结 论

杜仲籽油中 - 亚麻酸和亚油酸等多不饱和脂肪酸含量较高，极易氧化酸败，温度和时间对该油脂自氧化具有显著的影响，且温度的影响趋势大于时间的影响，因此，杜仲籽油应在较低温度下贮藏。

添加抗氧化剂是提高杜仲籽油抗氧化性能的有效措施之一，TBHQ 及其与PG 复配的复合抗氧化剂，对杜仲籽油具有良好的抗氧化性能，异VC 和柠檬酸对TBHQ 复合抗氧化剂均表现出较强的抗氧化协同作用，且异抗坏血酸的协同作用优于柠檬酸。

使用0.02% TBHQ+0.005% PG+0.01% 柠檬酸或0.02% TBHQ+0.005% PG+0.01% 异VC 作为杜仲籽油的抗氧化剂，能有效地抑制该油脂在保存和销售过程中因氧化而产生的酸败，可使杜仲籽油在20 条件下的预期贮藏时间从2 个月延长至14~15 个月，抗氧化效果比较显著。

参考文献：

- [1] 梁淑芳, 马柏林, 张康健, 等. 杜仲果实化学成分的研究[J]. 西北林学院学报, 1997, 12(1): 43-47.
- [2] 赵德义, 徐爱遐, 张博勇, 等. 杜仲籽油与紫苏籽油脂脂肪酸组成的比较研究[J]. 西北植物学报, 2005, 25(1): 191-193.
- [3] 董娟娥, 马柏林, 张康健, 等. 杜仲籽油中 - 亚麻酸的含量及其生理功能[J]. 西北林学院学报, 2002, 17(2): 73-75.
- [4] 王蓝, 马柏林, 张康健, 等. 杜仲籽油提取工艺[J]. 西北林学院学报, 2003, 18(4): 123-125.
- [5] 麻成金, 张永康, 马美湖, 等. 微波和超临界CO₂萃取杜仲籽油工艺研究[J]. 食品科学, 2006, 27(6): 131-135.
- [6] 刘大川, 汪海波, 赵玉萍, 等. 杜仲翅果有效成分提取工艺的研究[J]. 粮食与油脂, 1999, (3): 16-19.
- [7] 麻成金, 欧阳玉祝, 顾仁勇, 等. 杜仲翅果籽油微胶囊化及抗氧化性能研究[J]. 食品科学, 2005, 26(9): 261-264.
- [8] 赵声兰, 李涛, 蔡绍芬, 等. 核桃油自氧化及其抗氧化的实验研究[J]. 食品工业科技, 2001, 22(2): 27-29.
- [9] 赵声兰, 李涛, 蔡绍芬, 等. 几种抗氧化剂对核桃油抗氧化性能的研究[J]. 食品科学, 2002, 23(2): 135-138.
- [10] 李书国, 李雪梅, 陈辉, 等. 油脂复合抗氧化剂抗氧化协同增效作用的研究[J]. 粮油加工与食品机械, 2004, (4): 42-44.
- [11] 魏香, 陈朝银, 蔡嵩, 等. 三种食品抗氧化剂对核桃油抗氧化作用的影响[J]. 中国油脂, 2000, 25(6): 134-136.
- [12] 王兴国, 裴爱泳, 史小华, 等. 抗坏血酸棕榈酸酯在不同油品中的抗氧化性能研究[J]. 中国油脂, 2000, 25(3): 52-55.