

不同抗氧化剂对萝卜籽油氧化稳定性的影响

赵功玲,郭延成,王冉冉

(河南科技学院 食品学院,河南 新乡 453003)

摘要:以酸价、过氧化值、折光率、共轭二烯和共轭三烯的含量作为评价萝卜籽油氧化稳定性的指标,研究TBHQ(叔丁基对苯二酚)、BHA(丁基羟基茴香醚)、BHT(二丁基羟基甲苯)、PG(没食子酸丙酯)四种抗氧化剂对萝卜籽油氧化稳定性的影响。结果表明:在 60 ± 1 °C加速氧化的条件下,添加抗氧化剂可以有效抑制萝卜籽油的氧化酸败,其中TBHQ的抗氧化作用最好,其次是BHT、BHA,PG最差。0.015% TBHQ可以很好地抑制油脂的氧化酸败,使萝卜籽油在20 °C的预贮藏期由14个月延长到42个月。

关键词:萝卜籽油;抗氧化剂;稳定性

中图分类号:TS 202.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2016)02-0039-04

Effect of antioxidants on the stability of radish seed oil

ZHAO Gong-ling, GUO Yan-cheng, WANG Ran-ran

(College of Food Science, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang Henan 453003)

Abstract: The effects of antioxidants including TBHQ, BHA, BHT and PG on the storage stability of radish seed oil were studied according to the change of the acid value, peroxide value, refractive index, contents of conjugated diene and conjugated triene of radish seed oil. The results showed that under the conditions of accelerated oxidation of 60 ± 1 °C, the storage stability of the radish seed oil could be significantly improved by adding antioxidants, among which TBHQ was the best antioxidant followed by BHT, BHA, and then PG. The sample with 0.015 % TBHQ had a suitable stability degree and its shelf life was prolonged from 14 to 42 months at 20 °C.

Key words: radish seed oil; antioxidants; stability

萝卜为十字花科植物,因其特有的顺气利便、生津止渴、清热解毒等药理活性,在我国根菜类蔬菜中,占有极为重要的地位^[1]。成熟的萝卜籽,除具有很好的药理活性之外,油脂的含量还很高,最高可达45%^[2]。研究表明,萝卜籽中含有丰富的莱菔素及多种不饱和脂肪酸^[3-4],是优良的食用油原料。

油脂中的不饱和脂肪酸在贮藏的过程中很容易氧化酸败,导致油脂劣变。添加抗氧化剂可有效地抑制油脂的酸败,对油脂的稳定性具有很好的保护作用。萝卜籽油作为新兴的植物油资源,目前的研究主

要集中在提取方法、成分分析、功能评价等方面,而抗氧化剂对萝卜籽油稳定性的影响未见报道。本文以酸价、过氧化值、折光率、共轭二烯、共轭三烯为指标,研究几种常见抗氧化剂对萝卜籽油稳定性的影响,为延长萝卜籽油的贮藏期提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

萝卜籽油:溶剂法自制的萝卜籽原油;TBHQ(叔丁基对苯二酚)、BHA(丁基羟基茴香醚)、BHT(二丁基羟基甲苯)、PG(没食子酸丙酯)、无水乙醚、氢氧化钾、环己烷、丙酮、酚酞指示剂等,均为分析纯。

1.2 仪器与设备

RE-5299型旋转蒸发器:河南智诚科技发展有

收稿日期:2015-10-08

基金项目:河南省科技厅项目(152300410096)

作者简介:赵功玲,1968年出生,女,副教授。

限公司;SHP-160FE 型智能生化培养箱:上海三发科学仪器有限公司;TU-1810 型紫外可见分光光度计:北京普析通用仪器有限责任公司;WAY 型阿贝折光仪:上海物理光学仪器厂。

1.3 实验方法

1.3.1 不同抗氧化剂对油脂稳定性的影响

取若干份 250 mL 的萝卜籽油分别装入 500 mL 碘量瓶中。TBHQ、BHT、BHA、PG 四种抗氧化剂按 0.01% 的量分别添加入萝卜籽油中,同时做一组对照实验。所有油样放置于 60 ± 1 °C 恒温培养箱中加速氧化。每间隔 4 d 取油样,用于测定油脂的各项理化指标、脂肪酸组成、维生素 E 含量。

1.3.2 不同浓度的 TBHQ 对油脂稳定性的影响

TBHQ 按 0.005%、0.01%、0.015%、0.02% 的量分别添加入萝卜籽油中,同时做一组对照实验,所有油样放置于 60 ± 1 °C 恒温培养箱中加速氧化 28 d,测定油脂各项理化指标、脂肪酸组成、维生素 E 含量。

1.3.3 萝卜籽油货架期的预测

以不添加抗氧化剂的油样为对照,TBHQ 按 0.005%、0.01%、0.015%、0.02% 的量分别添加入萝卜籽油中,所有油样放置于 60 ± 1 °C 恒温培养箱中加速氧化。每隔一定时间测定过氧化值,记录油脂达到 15 meq/kg (以菜籽油原油的过氧化值国家标准为参考)所需的时间。每个实验重复三次,结果取平均值。参考 Schaal 实验法,根据温度与油脂货架寿命系数的关系,外推得出 20 °C 下萝卜籽油的贮藏时间,即为萝卜籽油的预期货架寿命^[5]。

1.3.4 油脂酸价、过氧化值、折光率的测定方法

按照 GB/T 5538—2005 和 GB/T 5530—2005 方法分别测定油脂酸价和过氧化值。折光率的测定参考 GB5527—85 方法。每个实验重复三次,结果取平均值。

1.3.5 共轭二烯和共轭三烯的测定方法

参考文献测定共轭二烯和共轭三烯含量^[6],每个实验重复三次,结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 不同抗氧化剂对萝卜籽油稳定性的影响

2.1.1 不同抗氧化剂对萝卜籽油酸价的影响

油脂氧化过程中产生醛、酮、酸等小分子物质,

使油脂酸价升高。由图 1 可以看出,随着时间的延长,酸价逐渐升高。相同贮藏时间下,与对照组相比,TBHQ、BHT、BHA、PG 都不同程度地降低了萝卜籽油的酸价,其中 TBHQ 的效果最好,PG 相对最差,而 BHA 和 BHT 的效果相当。

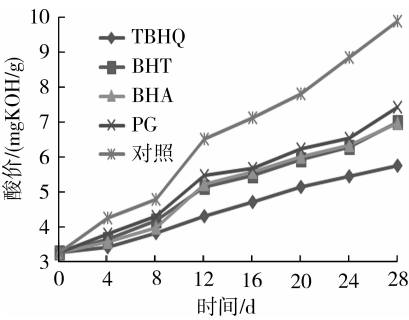


图 1 不同抗氧化剂对油脂酸价的影响

2.1.2 不同抗氧化剂对萝卜籽油过氧化值的影响

图 2 显示,相同时间下(除 0 d 外),添加了 4 种抗氧化剂的油脂的过氧化值(POV)都比对照组低,且数值差距明显,说明 TBHQ、BHT、BHA、PG 都可明显降低油脂的过氧化值。在短时间内(低于 16 d)4 种抗氧化剂降低油脂过氧化值的能力相近,但随着时间的延长,TBHQ 的作用最好,BHT 又好于 BHA 和 PG。可以判断,4 种抗氧化剂中,TBHQ 降低油脂过氧化值能力最强。

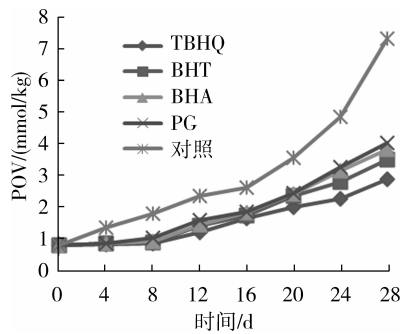


图 2 不同抗氧化剂对油脂过氧化值的影响

2.1.3 不同抗氧化剂对萝卜籽油折光率的影响

折光率是油脂的重要物理特性常数之一,它与油脂的组成和结构密切相关,一般来说,油脂中脂肪酸的分子量越大,不饱和程度越高,其折光率就越大^[7],因此可用折光率的变化来衡量油脂的品质。由图 3 可以看出,随着贮藏时间的延长,每组油脂折光率都呈下降趋势;相同时间下(0 d 除外),对照组的折光率最低,TBHQ 组最高,BHT、BHA、PG

三组接近。折光率的变化,又一次说明 4 种抗氧化剂在萝卜籽油中的抗氧化作用,其中 TBHQ 的作用最好。图 3 显示,24 d 以后,5 组油样的折光率变化呈缓慢趋势,且对照组与 4 组抗氧化剂组的折光率数值趋于接近,其中的原因可能与抗氧化剂的氧化、生成的物质有关,确切原因有待进一步研究。

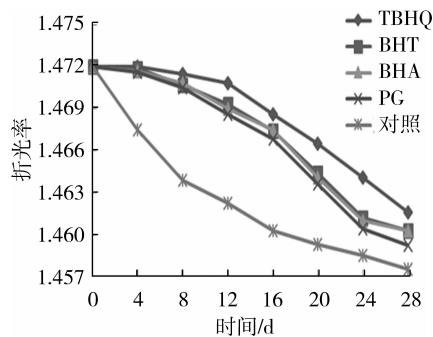


图 3 不同抗氧化剂对油脂折光率的影响

2.1.4 不同抗氧化剂对萝卜籽油共轭二烯和共轭三烯含量的影响

共轭二烯、共轭三烯是油脂加热过程中产生的一级氧化产物进一步降解形成的二级氧化产物^[8],而后可能再进一步氧化成低分子的醛、酮等物质。所以共轭二烯、共轭三烯的含量可以反映油脂的稳定性。

由图 4~图 5 可以看出,随着时间的延长,5 组油脂中的共轭二烯和共轭三烯的含量都逐渐升高,但对对照组的含量几乎直线上升,而添加了抗氧化剂的 4 组上升缓慢,说明抗氧化剂可有效抑制油脂氧化。在相同时间下,TBHQ 组油脂中的这两种次级氧化产物的含量最低,BHT 其次,BHA、PG 次之。可以判断 4 种抗氧化剂中,TBHQ 在萝卜籽油中的抗氧化作用最强。

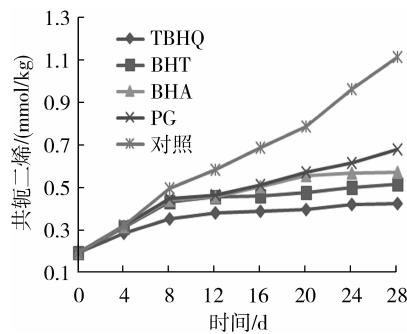


图 4 不同抗氧化剂对油脂共轭二烯的影响

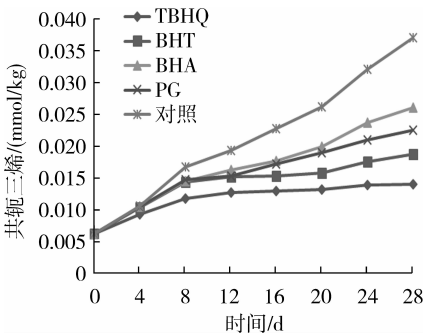


图 5 不同抗氧化剂对油脂共轭三烯的影响

2.2 不同浓度的 TBHQ 对萝卜籽油理化指标的影响

不同浓度 TBHQ 对萝卜籽油理化指标的影响见表 1。可以看出,随着浓度的增大,TBHQ 抑制油脂的酸价、过氧化值、共轭二烯及共轭三烯的能力逐渐增强,提高油脂折光率的能力逐渐提升。从抑制率来看,TBHQ 对油脂共轭三烯的抑制能力最强,其次是共轭二烯,而后是过氧化值,最后是酸价。油脂的折光率变化不是很大,但随着 TBHQ 浓度的升高,油脂折光率小幅提升。添加 0.015% TBHQ 的油脂的各指标抑制率尽管低于 0.02% TBHQ 的油脂,但变化不是很大,如酸价的 57.61% 上升到 58.8%,过氧化值的 71.20% 到 72.44%,以及共轭二烯的 70.13% 到 71.92%,共轭三烯的变化更小,经计算仅上升了 0.24%,折光率的变化也有相同的规律。考虑到生产成本及食品安全,选用 0.015% 的 TBHQ 作为萝卜籽油的抗氧化剂。

表 1 不同浓度的 TBHQ 对萝卜籽油理化指标的影响

指标	含量及抑制率	对照	TBHQ 的浓度/%			
			0.005	0.010	0.015	0.02
酸价	数值/(mgKOH/kg)	9.897	6.124	5.764	4.195	4.078
	抑制率/%	0	38.12	41.76	57.61	58.80
过氧化值	数值/(mmol/kg)	7.31	4.03	2.92	2.11	2.02
	抑制率/%	0	44.87	60.05	71.20	72.44
折光率	数值	1.457 5	1.459 7	1.465 6	1.471 1	1.471 4
	提高率/%	0	0.15	0.56	0.93	0.95
共轭二烯	数值/(mmol/kg)	1.113 5	0.511 7	0.421 1	0.332 6	0.312 7
	抑制率/%	0	54.05	62.18	70.13	71.92
共轭三烯	数值/(mmol/kg)	0.037 20	0.018 01	0.014 04	0.003 98	0.003 89
	抑制率/%	0	51.59	62.26	89.30	89.54

注:抑制率/% = (对照组油脂指标含量 - 抗氧化剂组油脂指标含量)/对照组油脂指标含量 × 100;提高率/% = (抗氧化剂组油脂折光率 - 对照组油脂折光率)/对照组油脂折光率 × 100。

2.3 萝卜籽油货架寿命的预测

依据 Schaal 实验法^[9],温度与油脂货架寿命系

数的关系如表2所示。Schaal烘箱法的1 d相当于20℃下贮藏16 d。预测的萝卜籽油的货架期的实验结果见表3,可以看出,添加TBHQ可明显延长油脂货架期;TBHQ浓度越大,预测出的油脂货架期越长。20℃贮藏,添加0.01%的TBHQ,相当于对照组油脂货架期的2倍;添加0.015%的TBHQ,相当于对照组油脂货架期的3倍,即由14个月的预贮藏期延长到42个月。0.02%的TBHQ相对0.015%的TBHQ,油脂货架期增长,但增幅不大。萝卜籽油货架寿命的预测实验结果验证了0.015%的TBHQ用于萝卜籽油的合理性。相对于其他油脂^[10-11],萝卜籽油的诱导时间及预测货架期明显较长,其中的原因应该与油脂中莱菔素和维生素E的含量高^[12-13]有关,因为维生素E^[11]和莱菔素^[14]在油脂中具有很好的抗氧化作用。

表2 温度与货架期系数的关系

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

表3 添加TBHQ的萝卜籽油的货架寿命预测结果

TBHQ 浓度/%	诱导时间(60℃)/d	货架寿命(20℃)/月
0(对照)	30	14
0.005	46	24
0.01	65	34
0.015	79	42
0.02	82	43

3 结论

添加抗氧化剂TBHQ、BHA、BHT、PG可有效抑制萝卜籽油的氧化酸败,其中TBHQ的效果最好,BHA、BHT次之,PG最差。不同浓度TBHQ对萝卜籽油的氧化酸败的抑制作用不同,浓度越大抑制效果越好,考虑到经济及食品安全,0.015%

的TBHQ较合适。添加0.015%的TBHQ,可使萝卜籽油在20℃的预贮藏期由14个月延长到42个月。

参考文献:

[1]汪隆植,何启伟. 中国萝卜[M]. 北京:科学技术文献出版社, 2005:1-6.

[2]王春丽,张雪清,张贵生. 萝卜的研究价值及开发应用前景[J]. 长江蔬菜,2011(10):11-14.

[3]李东华,叶春苗. 萝卜籽中活性成分提取及抑菌效果的研究[J]. 沈阳化工大学学报,2013,27(1):25-29.

[4]余跃东,郁建平. 萝卜籽油成分研究[J]. 食品科学,2005,26(8):331-333.

[5]李素玲,张子德,王强,等. 抗氧化剂对杏仁油贮藏稳定性的影响[J]. 中国油脂,2009,34(11):59-61.

[6]胡亚玲,赵媛媛,李光跃,等. 不同品种炒货葵花籽氧化稳定性研究[J]. 食品工业科技,2014,35(9):118-121.

[7]吴谋成. 食品分析与感官评定[M]. 北京:中国农业出版社,2002.

[8]JUCIELI W, VIVIAN C B, CRISTIAN P R, et al. Effect of different cooking methods on the oxidation, proximate and fatty acid composition of silver catfish fillets [J]. Food Chemistry, 2008, 106(1):140-146.

[9]吴雪辉,周薇,李昌宝,等. 茶油的氧化稳定性研究[J]. 中国粮油学报,2008,23(3):96-99.

[10]刘红,谭乐和,邹华松,等. 抗氧化剂对胡椒调味油贮藏稳定性的影响[J]. 热带作物学报,2013,34(1):164-167.

[11]王茜茜,袁建,王立峰,等. 3种天然抗氧化剂对菜籽油储藏稳定性影响的研究[J]. 中国粮油学报,2013,60(1):60-63.

[12]李燕杰,陈月坤,乔路,等. 不同产地白萝卜籽油的理化性质及脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂,2014,39(4):100-101.

[13]赵功玲,郝瑞,由宏,等. 8种萝卜籽油的组成与抗氧化活性[J]. 中国油脂,2011,36(12):73-76.

[14]SHI S, KAUR I P. Inhibition of cooked food-induced mutagenesis by dietary constituents: comparison of two natural isothiocyanates [J]. Food Chemistry, 2009, 112:977-981. ㉞