

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2018.06.006

三种抗氧化剂对光皮木瓜籽油的 抗氧化效果研究

纪 桢, 许佳林, 白巧秀, 孟现星

(安康学院 化学化工学院, 陕西 安康 725000)

摘要: 对没食子酸丙酯 (PG)、 V_E 、丁基羟基茴香醚 (BHA) 和二丁基羟基甲苯 (BHT) 混合物 (BB, 摩尔比 1 : 1) 在光皮木瓜籽油中的抗氧化作用进行对比研究。采用 Schaal 烘箱法及 DPPH 清除自由基法, 研究 3 种抗氧化剂在光皮木瓜籽油中不同组分的抗氧化特性。结果表明, BB 对光皮木瓜籽油的抗氧化能力最强, V_E 次之, PG 最弱。在光皮木瓜籽油极性部分和非极性部分中, 较短时间内, DPPH 自由基清除率均为 $BB > V_E > PG$ 。因此, 三种抗氧化剂中 BHA 和 BHT 的混合物最适合作为光皮木瓜籽油的抗氧化剂。

关键词: 抗氧化剂; 光皮木瓜籽油; Schaal 烘箱法; DPPH 法

中图分类号: TS 225.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7561(2018)06-0029-04

Study on the antioxidant effect of 3 kinds of antioxidants on *chaenomeles sinensis* seed oil

JI Zhen, XU Jia-lin, BAI Qiao-xiu, MENG Xian-xing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ankang University, Ankang Shaanxi 725000)

Abstract: The antioxidative effect of propyl gallate (PG), vitamin E and the mixture of butylhydroxyanisole (BHA) and dibutylhydroxytoluene (BHT) (BB, mole ratio 1 : 1) on *chaenomeles sinensis* seed oil (CSSO) were investigated by Schaal-oven method, and their capacities of DPPH scavenging free radical were studied. The results showed that BB had the strongest antioxidant activity, followed by V_E and PG. In the short time, DPPH free radical scavenging rate showed that $BB > V_E > PG$ in both polar part and nonpolar part of CSSO. Therefore, BB was the most suitable antioxidant for the oil.

Key words: antioxidant; *chaenomeles sinensis* seed oil; Schaal oven; DPPH

光皮木瓜 [*Chaenomeles sinensis* (Thouin) Koehne] 是蔷薇科木瓜属植物, 主要分布在陕西南部、贵州、江苏等地^[1]。根据《本草经集注》所载, 光皮木瓜味酸涩, 性平, 具有和胃舒筋、祛风湿、消痰止渴的功效^[2]。目前, 陕西安康白河地区种

植的光皮木瓜面积超过 9 333.33 万 m^2 , 产量巨大, 光皮木瓜籽含油量高, 出油率高^[3], 所榨取的光皮木瓜籽油 (*Chaenomeles sinensis* seed oil, CSSO) 不饱和脂肪酸可达 60.88%~88.75%, 可用于食用油脂开发^[4]。因不饱和脂肪酸易氧化酸败, 会影响天然油脂营养性成分的稳定性, 为防止油脂酸败、延长存储时间, 一般可在油脂中添加抗氧化剂。本实验选择 3 种常用的抗氧化剂, 分别为没食子酸丙酯 (PG)、 V_E 、二丁基羟基甲苯 (BHT) 与丁基羟基茴香醚 (BHA) 混合物 (BB, 摩尔比 1 : 1), 通过测定过氧化物值 (POV) 和 DPPH

收稿日期: 2018-08-23

基金项目: 陕西省自然科学基金研究计划 (2014JM2-2012); 安康市科学技术研究发展计划 (2016AK-01-04); 安康学院脱贫攻坚应急专项 (2017FPZX005); 安康学院校级专项科研计划项目 (2014AYPYZR02); 安康学院专项经费科研项目 (2015AYQDZR02)

作者简介: 纪桢, 1978 年出生, 男, 博士。

法^[5],考察其在光皮木瓜籽油中的抗氧化作用,为光皮木瓜籽油的产品开发提供理论参考。

1 材料与方方法

1.1 材料与试剂

光皮木瓜籽油:由安康市白河县天裕农业高新技术有限公司提供。1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH):上海蓝季科技发展有限公司;没食子酸丙酯、BHT、BHA、V_E:广州市露源生物科技有限公司;冰乙酸、无水乙醇、甲醇、异丙醇:天津市天力化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。

1.2 仪器设备

SP-1901UV 型双光束紫外可见分光光度计:上海光谱仪器有限公司;101-2AB 型电热鼓风干燥箱:天津市泰斯特仪器有限公司;FA2104 型电子天平:上海良平仪器仪表有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 过氧化值(POV)测定

按照 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》的规定,BHT 和 BHA 的最大使用量为 0.02%,PG 的最大使用量为 0.01%,V_E 为按生产需要适量使用,因此,POV 测定实验中设定 3 种抗氧化剂的用量均为 0.01%。

采用 Schaal 烘箱法,在 CSSO 中分别加入 3 种不同的抗氧化剂,以无抗氧化剂的 CSSO 为对照,考察不同抗氧化剂对 CSSO 在一定时间里氧化过程的影响。具体步骤为:精密称取 20 g 样品,放置于 50 mL 烧杯中,加入 0.01% 的抗氧化剂,60±1℃,无鼓风条件下,保存 9 d,每隔 24 h 检测其过氧化物值,重复 3 次,取其平均值。按照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值测定标准》的检测方法,评价其抗氧化活性。

1.3.2 DPPH 自由基清除能力测定

极性部分样品的制备:精密称取 20 g 样品,放入 50 mL 烧杯中,分别加入 0、0.002%、0.004%、0.006%、0.008% 的 BB、V_E 和 PG,量取 0.5 mL 上述样品后加入 3 mL 甲醇充分摇匀,静置 0.5 h,

重复萃取 3 次,取上层清液,合并上清液,定容至 10 mL。

非极性部分样品的制备:将极性萃余相用异丙醇重复萃取 3 次,每次 3 mL,合并上清液,定容至 10 mL。

DPPH 乙醇溶液配制 精密称取 0.02 g DPPH,溶于无水乙醇,定容至 50 mL。量取 2 mL 极性或非极性部分样品加入比色皿,然后加入 1 mL DPPH 乙醇溶液充分摇匀后立即在紫外分光光度计中测量吸光值,波长为 517 nm,时间为 100 s,间隔 5~10 s^[6-7]。极性部分吸取 2 mL 甲醇,非极性部分吸取 2 mL 异丙醇代替待测液作为空白对照。清除率(C)计算公式为

$$C = (1 - A_i / A_0) \times 100 \quad (1)$$

式(1)中:A_i为加入待测样品 DPPH 溶液的吸光值,A₀为未加待测样品 DPPH 溶液的吸光值。

2 结果与分析

2.1 过氧化值(POV)

如图 1 所示,CSSO 过氧化值的大小依次为:空白>PG>V_E>BB,在实验前 48 h 中,POV 值增长较慢,这可能是由于 CSSO 富含多酚和黄酮类物质^[7],二者起到了一定的抗氧化作用。48 h 后,抗氧化剂在 CSSO 中起到较为明显的抗氧化作用,BB 的作用最强。Schaal 烘箱法 1 d 相当于常温 16 d,而油脂的 POV 值要求不得高于 10 meq/kg^[8],由图 1 可知,在无抗氧化剂条件下,60℃ 保存 3 d,POV 值将高于 10 meq/kg,加入 0.01% BB,可抑制氧化,保存时间增加至 6 d,即常温保存 96 d,而添加 0.01% 的 PG 或 V_E,没有此类效果。

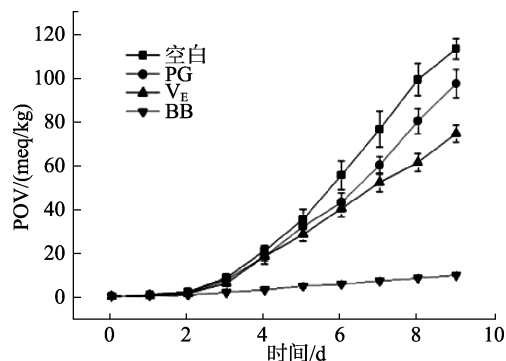


图 1 3 种抗氧化剂对光皮木瓜籽油抗氧化效果的影响

2.2 DPPH 自由基清除能力

如图 2~图 3 所示,在 0.002%~0.008% 浓度范围内, CSSO 极性与非极性部分中添加 V_E 、PG、BB 后,在较短时间内, DPPH 自由基清除率与时间为线性关系,超过 60 s 后,自由基清除速率降低,清除效率趋于缓和直至达到顶峰。BB 在极性与非极性部分均能体现很高的自由基清除率,实验结果表明 BB 最终清除率均超过 90%,最高可以达到 93.64%。 V_E 在极性与非极性部分均能体现自由基清除能力,在非极性部分的表现明显高于其在极性部分的表现,清除率高出 15% 左右,可

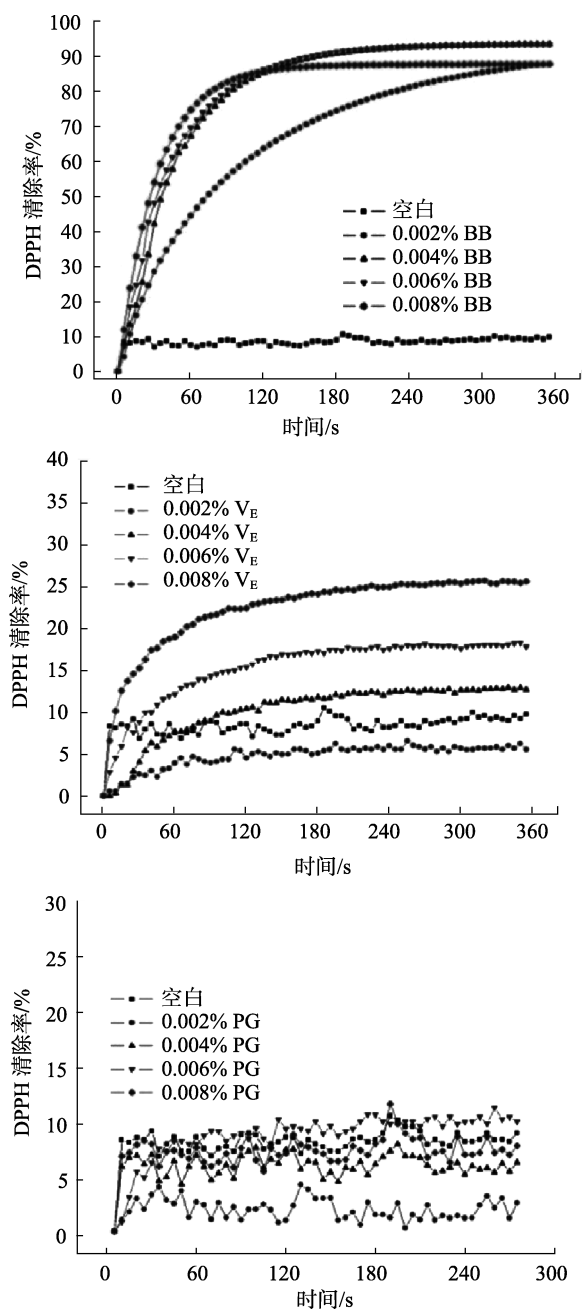


图 2 CSSO 极性部分 DPPH 自由基清除率与时间的关系

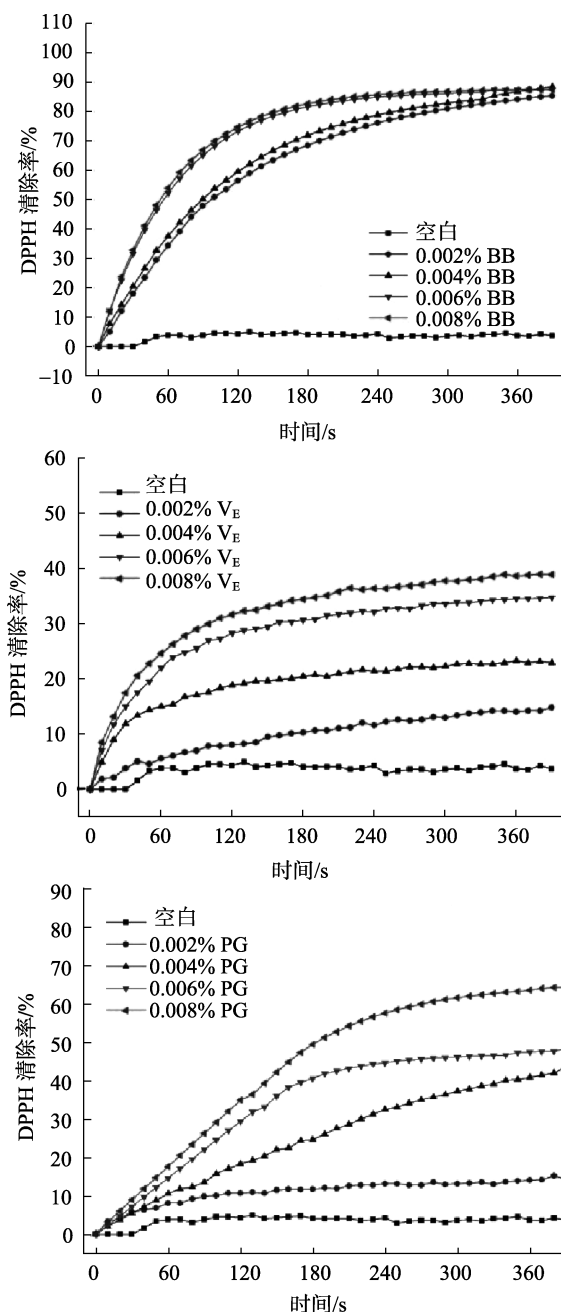


图 3 CSSO 非极性部分 DPPH 自由基清除率与时间的关系

以达到 39.13%,这与其脂溶性特征有关。PG 清除自由基的特征主要体现在非极性部分,极性部分未发现其清除自由基的能力。空白对照结果表明,木瓜籽油的极性部分对自由基的清除率接近 10%,非极性部分清除率在 5%,这可能与甲醇萃取其含有的多酚和黄酮类物质有关^[7,9]。因此,应注意控制榨油过程中的温度。Schaal 烘箱法的实验结果也说明,高温对于 CSSO 中的多酚和黄酮类物质有一定的影响,货架期相对于其他油品也比较短,可以考虑在压榨工艺中采用低温法,减

少活性物质的损耗。同时，实验结果也说明抗氧化剂在油相中甲醇的溶出度较小，异丙醇的溶出度较大。

根据图 2~图 3 中的曲线，在较短时间内，DPPH 自由基清除率随抗氧化剂的浓度增加而增加，二者呈一定的线性关系，求出各条曲线的回归方程 $y=kx+b$ (y 为 DPPH 自由基清除率， k 为一级反应速率常数， x 为时间， b 为截距)。将抗氧化剂各浓度条件下的反应速率常数 k 作图，可以得到 DPPH 自由基清除效率 (Y) 与各浓度 (X) 间的线性回归曲线。如表 1 所示，在较短时间内，BB、 V_E 在 CSSO 极性部分的 DPPH 自由基清除率与浓度及浓度间线性关系良好，斜率越大，说明自由基清除速率越大，清除效率大于其在非极性组分中的表现。PG 在极性部分未能起到抗氧化剂的作用，因此无法绘制其动力学曲线，这可能与其在油相中无法被甲醇萃取出，而易为异丙醇萃取有关。PG 在非极性部分具有较好的抗氧化活性，在较短时间内，其动力学参数小于 BB 和 V_E ，说明 BB 和 V_E 与脂质自由基结合速率高于 PG，PG 需先形成半醌自由基，后用于清除自由基，但其长时间效能高于 V_E ，弱于 BB^[10]。

3 结论

本实验分别采用过氧化值法和 DPPH 自由基清除能力法来测定 3 种常用抗氧化剂的抗氧化活性，测定结果表明，BB 在 CSSO 中的抗氧化能力，无论在极性还是非极性部分均明显高于 PG、 V_E ，可以有效延长 CSSO 的货架期。因此，三种抗氧化剂中 BB 是最适合 CSSO 的抗氧化剂。

表 1 三种抗氧化剂与 DPPH 自由基清除率之间的动力学关系

CSSO 各部分	抗氧化剂	线性方程	R ²	线性范围/s
极性部分	BB	$Y=20.776X+0.2666$	0.99	0~60
	V_E	$Y=4.674X+0.0112$	0.991	0~40
	PG	—	—	—
非极性部分	BB	$Y=8.0675X+0.1866$	0.9929	0~100
	V_E	$Y=4.2755X+0.04$	0.9906	0~100
	PG	$Y=2.8225X+0.0661$	0.992	0~100

注： Y 为 DPPH 自由基清除效率， X 为浓度， R^2 为相关系数。

参考文献：

- [1] 张毅, 少敏. 木瓜高效栽培与利用[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 5.
- [2] 高慧媛, 吴立军, 黑柳正典. 光皮木瓜的化学成分[J]. 中国天然药物, 2003, 2(2): 82-84.
- [3] SANTOS C M, ABREU C M P, FREIRE J M, et al. Chemical characterization of the flour of peel and seed from two papaya cultivars[J]. Journal of Food Science and Technology, 2014, 34 (2): 355-357.
- [4] 张端, 何静仁, 蔡小双, 等. 四种方法提取光皮木瓜籽油及成分分析的比较研究[J]. 粮食与油脂, 2015(8): 56-61.
- [5] DIONYSIOS C, CRISTODOULEAS C, FOTAKIS A, et al. Modified DPPH and ABTS assays to assess the antioxidant profile of untreated oils[J]. Food Analytical Methods, 2015, 8: 1294-1302.
- [6] 蒋汉良, 倪勤学, 高前欣, 等. 3 种天然抗氧化剂对桐子果油氧化稳定性的影响[J]. 中国油脂, 2018, 43(1): 31-33.
- [7] 张婷, 糜漫天, 唐勇, 等. 光皮木瓜多酚类的提取和清除 DPPH 的抗氧化活性[J]. 营养学报, 2007, 29(5): 485-489.
- [8] 张佰清, 吴迪. 树莓籽油的自氧化及几种抗氧化剂对其抗氧化性能影响的研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(1): 125-126, 128.
- [9] 陶慧林, 李锦艳, 刘帅涛. 4 种黄酮小分子对 DPPH 自由基的清除作用及构效关系研究[J]. 分子检测学报, 2012, 31(1): 71-75.
- [10] 裴玲. 没食子酸丙酯抗氧化活性及机理的理论研究[J]. 唐山师范学院学报, 2016, 38(5): 31-34.