

文章编号:1672-058X(2013)01-0069-07

植物油氧化稳定性研究进展*

边凤霞¹, 郑旭煦^{2**}, 殷钟意²

(1. 重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067;

2. 重庆工商大学 药物化学与化学生物学研究中心, 重庆 400067)

摘要:论述了植物油氧化稳定性的主要影响因素和植物油氧化机理;分类介绍了测定油脂氧化稳定性的方法和评价指标;综述了有关植物油氧化稳定性的研究新进展,旨在为更好地研究植物油氧化稳定性提供参考。

关键词:植物油;氧化稳定性;评价指标;测定方法;抗氧化

中图分类号: O623

文献标志码: A

植物油不仅是人体中脂肪和热量的主要来源,还能对人体提供一些所必需的营养成分,如多不饱和脂肪酸、甾醇及磷脂等,其独特的生理功能对人体健康起着至关重要的作用。然而不饱和脂肪酸的双键很容易被氧化,导致油脂酸败,进而丧失其原有的生理功能及风味和口感,甚至产生一些对人体健康有害的物质,随着人们对高营养保健食用油的研究开发,对植物油氧化及抗氧化稳定性研究迫在眉睫。

1 植物油氧化的机理

影响植物油稳定性的主要因素有光、空气、温度、金属离子及植物油本身的脂肪酸组成和水分含量。

1.1 植物油的脂肪酸组成

从化学成分上看,甘油三酯(Triglycerides)是油脂中含量最多的一类,而单酯酰甘油和二酯酰甘油在自然界很少见^[1]。精炼后的油脂一般只含有甘油三酯。碳氢链有的是饱和的,如软脂酸、硬脂酸等,有的含有一个或几个双键,如油酸、亚麻酸等。常见脂肪酸的碳原子数目及饱和情况如表1^[2]。

表1 常见脂肪酸分类及特点

名称	碳原子数目	双键数目	双键位置
软脂酸(Palmitic acid)	16	0	
硬脂酸(Stearic acid)	18	0	
棕榈油酸(Palmitoleic acid)	16	1	9
油酸(Oleic acid)	18	1	9
芥酸(Erucic acid)	22	1	13
亚油酸(Linoleic acid)	18	2	9、12
亚麻酸(Linolenic acid)	18	3	6、9、12
花生四烯酸(Arachidonic acid)	20	4	5、8、11、14

收稿日期:2012-09-18;修回日期:2012-10-24.

* 基金项目:重庆市科技攻关项目(CSTC,2011AB5007).

作者简介:边凤霞(1987-),女,河南周口人,硕士研究生,从事环境生物工程研究.

** 通讯作者:郑旭煦(1964-),女,博士,教授,从事生物资源与天然药物研究.

饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的构象迥异,饱和脂肪酸的碳氢键比较灵活,碳骨架中的单饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的构象迥异,饱和脂肪酸的碳氢键比较灵活,碳骨架中的单键可以自由旋转,完全伸展形式几乎是一条直线。而不饱和脂肪酸的双键不能旋转,使得整个脂肪酸分子只具有一种或少数几种构象。常见植物油的主要脂肪酸组成如下表 2 所示。

表 2 常见植物油的脂肪酸组成

%

常见植 物油脂	饱和脂肪酸			不饱和脂肪酸			
	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈ :C ₁	C ₁₈ :C ₂	C ₁₈ :C ₃	C ₂₂ :C ₁
亚麻仁油	4~9		2~8	13~37.6	4.5~29.1	25.8~53	
橄榄油	0.1~0.2	6.9~15.6	1.4~3.3	64.6~84.4	3.9~15		
芝麻油	7.3~9.4		3.6~5.7	35~46	35.2~48.4		
大豆油	0.1~0.4	2.3~10.6	2.4~7	23.5~30.8	49.2~51.2	1.9~10.7	
菜油	痕量	1~3	0.2~3	12~18	12~16	7~9	45~55
棕榈油	1.1~2.5	40~46	2.6~4.7	39~45	7~11		
蓖麻油	羟基硬脂酸 0.6~1.8			7~9	3~3.5	80~87	
棉籽油	20.7~29.6			15.3~36	34~54.8		
花生油	0.4~0.5	6~11.4	2.8~6.3	42.3~61.1	13~33.4		

研究表明:脂肪的双键数目越多越易被氧化,如油酸、亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸,由于双键数不同,其氧化速度也不同,且相对氧化速度约为 1:10:20:40^[3]。

1.2 植物油酸败

油脂在储藏期间,由于光、热、空气中的氧,以及油脂中水、金属离子和酶的作用,常会发生变质腐败的复杂变化即是油脂的酸败。油脂的酸败又可分为水解酸败和氧化酸败。

1.2.1 水解酸败

脂肪在高温、酸、碱或酶的作用下,水解为脂肪酸分子和甘油分子。当游离脂肪酸含量达到 0.75% 时,易促进其他脂肪酸分解,当其含量达到 2% 时,将产生不良气体^[4]。

1.2.2 氧化酸败

氧化酸败是指油脂与空气接触会自发的进行氧化,反应一旦开始,就会一直进行到氧气耗尽或自由基相互碰撞产生稳定的化合物为止^[5]。氧化酸败产生的过氧化物本身无色无味,对油脂品质影响很小,但它很不稳定,易分解成各种各样的化合物,其中一些化合物累积到一定浓度时对人体有害。一般常温下氧化的油脂,在其过氧化值不超过 100 meq/kg 时,不显毒性。油脂空气氧化包括自动氧化、酶促氧化和光氧化^[6]。油脂自动氧化是食用油脂劣变最主要的原因^[7]。E. H. Farmer 的自动氧化理论奠定了现代油脂氧化研究的基础,油脂的自动氧化是指室温、未经直接光照、未加催化剂等条件下,油脂和空气中的氧完全自发的氧化反应^[8]。且通过电子旋转共振光谱仪(EsR)可以直接测出自动氧化过程中自由基的存在。氧化反应起始阶段速度较慢,后期则呈几何倍数增长,迅速完成反应全过程。自动氧化的基本反应分为 3 个阶段^[9]:引发-增殖-终止。

2 油脂氧化稳定性的研究

2.1 测定原理

油脂的自动氧化,首先要经过一个诱导期(Induction period)。在这一过程中,主要生成第一级产物(过氧化物),此阶段反应缓慢;诱导期之后是氧化期,在这一阶段,主要生成第二级氧化产物(醇类和羧基化合物),并进一步分解为羧酸,在此期间可以检测到过氧化值、挥发性反应物和氧吸收显著增加^[10],反应比较迅速,且油脂开始劣变,此时为诱导期的终点。油脂的自动氧化诱导期到氧化期之间时间的长短,表明油脂抵抗氧化的能力的强弱,也即是油脂的氧化稳定性好坏。在正常情况下,油脂由诱导期到氧化期的时间较长,测定诱导时间耗时耗力。一般采用在加速氧化的条件下,测定油脂的诱导时间来测定其氧化稳定性。

2.2 油脂稳定性评价指标

油脂的稳定性评价指标有:过氧化值、脂肪酸组成、酸价、TBA值、羰基值、重量法等。国家食品卫生标准规定^[11],对花生油、葵花油、米糠油中过氧化值的允许指标为 ≤ 2.0 meq/kg,菜籽油、大豆油、胡麻油、棉籽油等的允许指标为 ≤ 12 meq/kg。油脂稳定性的各种评价指标的原理、特点和适用阶段见表3。

表3 油脂稳定性的评价指标及特点

测定方法	原理	优点	缺点	适用测定时期	
物理方法	反应物变化	测定不饱和脂肪酸的减少量	适用于富含不饱和脂肪酸的植物油或深海鱼油	不适用于饱和油脂	初级氧化情况
	增重法	在氧化的诱导期,油脂吸收氧分子生成ROOH,分子量增大,当其增大到某一值时就开始酸败	操作简单,仪器价格低廉	重复性相对较差	初级氧化情况
化学方法	过氧化值	通过测定ROOH的多少评价油脂氧化程度	适用所有常见油脂	灵敏度差	初级氧化情况
	TBA测定	每千克样品相当于丙二醛的质量,利用丙二醛与TBA试剂反应生成粉红色的络合物	一些纯油脂体系的风味阈值与TBA值有很好的相关性	样品中的相似成分会干扰测定结果	二级氧化情况
	羰基值	羰基化合物与2,4-二硝基苯肼反应生成有色物质			二级氧化情况
	感官检验	对油脂的色香味进行主观评价	方法简单	重现性差	二级氧化情况

如表3所述,油脂稳定性的制评价指标种类较多,每一种方法都有各自的优点和局限性,可根据评价目的选择经济、简单、精确的评价指标。

2.3 油脂氧化稳定性的测定方法

在检测油脂氧化稳定性的诸方法中,最准确的是在自然的温度、湿度、光照等条件下进行储藏实验,但这种方法耗时长,难以实现。要在较短的时间内预测产品的氧化稳定性和货架寿命或保质期,必须对产品进行加速氧化实验,以期在较短的时间内得到相对准确的结果。目前测定油脂稳定性的方法很多,主要包

括 schaal oven test、Sylvester 实验法、FIRA-Astell 仪器法、active oxygen method、Rancimat 实验法、CDM 法。这些方法的操作要点及特点如表 4。

表 4 油脂稳定性的测定方法及特点

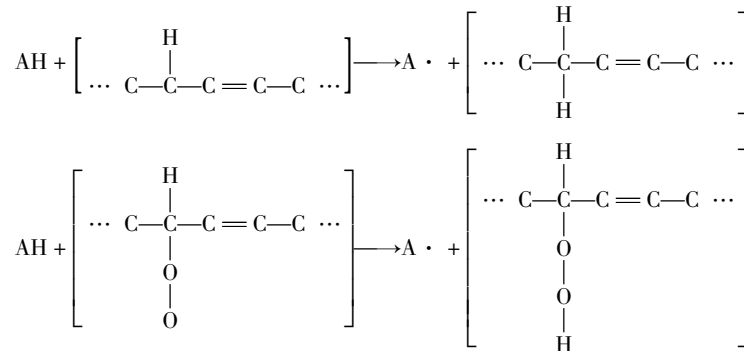
方法名称	操作要点	特点
schaal oven test	取 50 g 油样置于开口容器中,在 (63 ± 0.5) 或 75 °C 下不通风的恒温箱中储存,测其 PV 变化或其出现酸败气味的	操作简单,耗时较短,费用较低,能准确地预测油脂的货架寿命,在国外的油脂和食品行业应用广泛
Sylvester 实验法/ FIRA-Astell 仪器法	取一定量的油置于密封容器内,在 100°C 持续震荡,用压力计测油样以上空间的空气压力变化进而测定油脂氧化的吸氧量,FIRA-Astell 仪器法在 Sylvester 实验法的基础上自动连续记录油脂氧化吸收氧气后压力变化情况	
CDM 法	将油样保持在 120 °C 的环境中,吹入清洁的空气,使得油脂氧化生成的挥发性物质在水中扑集,自动测试其在水中电导率的变化。CDM 稳定度越大,油脂的稳定性越好。	其原理与 AOM 相同,通过自动检测电导率的变化进而检测过氧化值,比 AOM 便捷,方法已经为海外各国所采用
Active oxygen method	在 97.8 °C 下连续通入 2.33 mL/s 的空气于 20 mL 的油样中,测定油样 PV 达到 100 meq/kg 的时间	测定油脂氧化稳定性的较经典的方法,同时也是美国油脂化学学会的标准检测方法,但耗时长,费用高
Rancimat	在 active oxygen method 基础上将出气管通入装有 Zn-Cu 电极的水管中,测水的电导率,自动记录电导率与时间的关系图。进而确定诱导时间	分析耗时较 AOM 法短,且易于实现多个样品的连续自动化测定,但是结果不能真实反映油脂的货架寿命

预测油脂的货架寿命,一般采用烘箱法、Rancimat 法测定其过氧化值达到 10 meq/kg 的时间,然后利用外推法计算其货架寿命。

3 油脂抗氧化研究进展

3.1 抗氧化机理

抗氧化剂作用机理有 3 种:(1) 自由基终止剂,分子中含有酚类结构,可提供氢原子(或正电子),使自由基转化为稳态的化合物,进而中断自由基反应,如 BHA、TBHQ、BHT 和生育酚等。抗氧化机理如图 1。



注:AH 为自由基终止剂

图 1 自由基终止剂抗氧化机理

(2) 螯合剂,分子结构中的碱土金属离子可以与油脂中的多价金属离子形成络合物,进而使之丧失氧化催化能力,抑制油脂氧化,如 EDTA、柠檬酸等,金属离子的催化作用可表现为:① 金属离子直接与未氧化的物质作用,成为脂肪自由基;② 金属离子使氧分子活化成单线态氧或过氧化自由基;③ 金属离子加速氢过氧化物的分解,并可成为自由基的主要来源;还有一种是还原剂,如抗坏血酸脂肪酸酯等。抑制油脂氧化的最有效方法,就是添加物质与各种自由基发生反应使其得以消除,它们的功能是与自由基发生反应中止自动氧化过程。但抗氧化剂并不能将氧驱散和吸收掉,其只能阻碍氧化作用进程,延缓油脂开始氧化酸败的时间,并不能使已经氧化的产物复原。

3.2 植物油抗氧化剂的分类及其研究进展

抗氧化剂根据来源来分包括天然抗氧化剂和合成抗氧化剂。

天然抗氧化剂是油脂行业发展的一大趋势,常见的天然抗氧化剂主要有生育酚(VE)、抗坏血酸(VC)、芝麻酚、 β -胡萝卜素、甾醇、黄酮类物质等。近几年,不少专家学者对天然抗氧化剂进行了研究,也取得了不少成果,同时我国已批准了甘草、茶叶和迷迭香可作为天然植物抗氧化剂在食品工业中应用,但仍没有一种天然抗氧化剂得到大规模的开发应用^[12-14]。主要原因是发现的天然抗氧化剂未能同时满足条件:① 应用可能性。原料在自然界中普遍存在、且活性成分含量高、活性成分易从中提取制得,或者是资源可以经过人工栽培,短期内可以扩大资源量,或者其活性成分经过人工诱导等手段可显著提高含量^[15]。② 抗氧化能力强。指与同等浓度或稍高浓度的合成抗氧化剂相比具有同等的抗氧化能力^[16]。③ 抗氧化剂本身性能好。抗氧化剂必须油溶性好,同时对水、热、光、酸和碱稳定、不易变色和分解、无色无味等特点。因此,虽然天然抗氧化剂的优势突出,但由于其局限性,它的大规模开发应用还有待进一步探索。

合成抗氧化剂以其高效、价廉、高温时稳定等特点,被广泛应用到油脂加工工业中。目前常用的合成抗氧化剂主要有 TBHQ、BHA、BHT、乙氧基喹啉、植酸酯等,目前世界卫生组织(WHO)批准使用的合成抗氧化剂主要有 2, 6- 特丁基对甲酚(BHT) 没食子酸丙酯(PG)、特丁基对苯二酚(TBHQ)、BHA、抗坏血酸棕榈酸酯等 10 种。常见植物油脂的适合抗氧化剂见表 5。

表 5 几种油脂的适合抗氧化剂

植物油种类	单体抗氧化剂效果	合适复配抗氧化剂
花生油 ^[17]	TBHQ > BHT > BHA	0.015% TBHQ + 0.005% BHT + 0.01% 柠檬酸
汉麻籽油 ^[18]	TBHQ > PG > AP > BHT > BHA	0.02% TBHQ + 0.01% 柠檬酸
杏仁油 ^[19]	TBHQ > 茶多酚 > AP > VE	0.02% TBHQ + 0.02% 植酸
核桃油 ^[20]	TBHQ > PG > BHT	0.015% TBHQ + 0.01% 柠檬酸或 0.015% TBHQ + 0.01% 抗坏血酸
葵花籽油 ^[21]	TBHQ > BHT > BHA	0.02% TBHQ + 0.01% CA

研究表明:自由基终止剂 BHA, BHT 对动物油脂有很好的抗氧化效果,而 TBHQ 对植物油效果显著^[22]。王延平等^[23]指出由于复合抗氧化剂各单体之间以及金属离子螯合剂的具有协同增效作用,使得油脂的抗氧化能力较单体抗氧化剂有很大的提高,同时采用复合抗氧化剂也可以降低使用成本。因为油脂中所含脂肪酸组成及甘油三酸酯结构不同,所含天然氧化剂的类型及含量不同,因而不同油脂所适合的抗氧化剂类型不同,此外不同类型的抗氧化剂与抗氧化增效剂合理复配使用可以大大提高抗氧化效果^[24-27]。

4 结论及建议

研究植物油氧化稳定性时,应根据测定目的和设备条件选择合适的评价指标和测定方法;对于不同的植物油,由于其脂肪酸的组成不同,氧化速率不同,空气、温度、光对其氧化影响次序也不同,储存油脂时应选择适宜的储存条件;在选择抗氧化剂时,充分利用单体抗氧化剂通之间的复配及加入金属螯合剂和供氢型物质之间的协同作用,既要考虑发挥其最佳抗氧化能力又要考虑成本,寻找可以替代合成抗氧化的天然抗氧化剂必然是今后抗氧化剂发展的一大趋向。

参考文献:

- [1] 邓鹏,程永强,薛文通. 油脂氧化及其氧化稳定性测定方法[J]. 食品科学,2005,26(增刊):196-198
- [2] 王宪青,余善鸣,刘妍妍. 油脂的氧化稳定性与抗氧化剂[J]. 肉类研究,2003(3):18-21
- [3] 谢守华. 油脂的自动氧化和氧化稳定性及检测方法[J]. 四川粮油科技,1998(4):53-55
- [4] 刘一军,俞晔. 进口油脂游离脂肪酸产生及影响测定因素分析[J]. 粮食与油脂,2001(12):43
- [5] 孙丽芹,董新伟,刘玉鹏. 脂类自动氧化机理[J]. 中国油脂,1998,23(5):56-57
- [6] 毕艳兰. 油脂化学[M]. 北京:化学工业出版社,2005
- [7] 彭风鼎. 氧在油脂自动氧化中的作用机理[J]. 郑州粮油学院学报,1992(3):52-57
- [8] 穆同娜,张惠,景全荣. 油脂的氧化机理及天然抗氧化物的简介[J]. 食品科学,2004,25(增刊):241-244
- [9] LBRANEN A. Food Additives[J]. Marcel Dekker, 1990(1):141-143
- [10] 伍雨江. 油炸马铃薯原薯片中油脂氧化控制技术研究[D]. 湖南农业大学,2011
- [11] GB2716-88, GB9848-88, GB9849-88, GB9850-88, GB8937-88, 中华人民共和国国家标准[S].
- [12] 吴侯,翁新楚. 天然生育酚抗氧化活性的研究[J]. 上海大学学报,2001,7(2):142-146
- [13] 翁新楚,任国谱. 天然抗氧化剂的筛选[J]. 中国粮油学报,1998,13(4):46-48
- [14] 赵云霞. 苦杏仁油的制取及其抗氧化保存试验研究[D]. 北京林业大学,2006
- [15] KANNER J. Oxidative processes in meat and meat products:quality implication[J]. Meat Sci, 1994,36(6):169-189
- [16] HIROSUE T, KAWAI H, HOSOGAI Y. On the antioxidative activities of crude drugs[J]. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 1978, 25:691-697
- [17] 徐金瑞,列丽坤,邓翌凤. 不同抗氧化剂协同效应对花生油稳定性的影响[J]. 中国油脂,2009,34(11):56-58
- [18] 马攀. 汉麻籽油的氧化稳定性及货架期预测[J]. 中国粮油学报,2010,25(2):88-91
- [19] 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],2009,34(11):59-61
- [20] 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.
- [21] 唐文婷,蒲传奋. 葵花籽油的氧化稳定性研究[J]. 粮油食品科技,2011,19(6):19-22
- [22] MADHAVI D L. Food antioxidants[M]. New York:Marcel Dekker Inc,1996
- [23] 王延平,赵谋明. 在不同抗氧化剂对油脂抗氧化性能影响的研究,中国油脂[J]. 1999,24(3):37-39
- [24] 李书国,李雪梅,陈辉,等. 精制核桃油生产工艺及其氧化稳定性的研究[J]中国油脂,2003,28(10):27-30
- [25] 赵声兰,陈朝银,赵宁,等. 茶多酚对核桃油抗氧化作用的试验研究[J]. 粮油加工与食品机械,2003(1):40-44
- [26] 郝晓丽,许申鸿,杭瑚. TBHQ 与 VE 抗氧化协同作用的研究[J]. 青岛大学学报,2003,18(3):53-55
- [27] 文利柏,章欢,王运. 抗氧化剂对生物柴油氧化安定性的影响研究[J]. 中国油脂,2010,35(3):43-45

Research Progress in Oxidation Stability of Vegetable Oils

BIAN Feng-xia¹ , ZHENG Xu-xu² , YIN Zhong-yi²

(1. School of Environmental and Biological Engineering,

Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;

2. Research Center of Medical Chemistry and Chemical Biology, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: In this paper, the main influencing factors of the oxidative stability of vegetable oils and the oxidation mechanism of vegetable oils were discussed, the test methods and evaluation indicators of oxidative stability of the oil were classified and introduced. This paper reviews the latest progress in the research of the oxidative stability of vegetable oils, aiming to provide references for better studying the oxidative stability of vegetable oils.

Key words: vegetable oil; oxidative stability; evaluation indicator; test method; antioxidation

责任编辑:田 静

(上接第 50 页)

Analysis of the Gap of Residents Assets Income between Urban and Rural Areas in the West Part of China

ZHOU Yan

(School of Mathematics and Statistics, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: By using mean value, weighted variation coefficients and Theil Index, the per capita assets income of the residents in the west part of China during 2000-2009 is analyzed, and the results show that the per capita assets income in the west is low but its increasing rate is rapid, especially the assets income gap between western urban and rural residents and the gap between western urban residents are the main factor to affect total assets income of the western residents of China.

Key words: western part of China; urban and rural residents; assets income gap; Theil Index

责任编辑:田 静