

doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2015.0010.009

天然抗氧化剂在植物油脂中的应用研究进展*

刘 荣¹, 郑旭煦^{1,2**}, 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 催化与功能有机分子重庆市重点实验,重庆 400067)

摘 要:天然抗氧化剂因具有安全性高、低毒、抗氧化性强的特点,而使其具有很大的应用市场;综述了天然抗氧化剂的分类和天然抗氧化剂对植物油脂的抗氧化机制,以及植物油脂中天然抗氧化剂的应用研究进展,旨在为天然抗氧化剂的开发、利用、植物油脂储存、保质研究提供参考。

关键词:植物油脂,天然抗氧化剂,抗氧化

中图分类号:TS201.2

文献标志码:A

文章编号:1672-058X(2015)10-0043-05

植物油因富含不饱和脂肪酸,导致其易在生产和储存过程中受外界环境中光线、温度和氧气等因素的影响而产生氧化酸败,不仅造成必需脂肪酸等营养素变质,致使风味和营养价值遭到破坏;而且会产生异味和有毒有害物质,危害消费者身体健康。因此,如何防止和延缓油脂发生氧化酸败是植物油生产和储运的关键环节^[1]。目前为止,除密封包装外,添加抗氧化剂是一种简单、经济而又有效的方法。

天然抗氧化剂主要的主要作用是减缓油脂的氧化酸败、以达到延长脂质类食品储存期的目的。目前,食品工业主要使用丁基羟基茴香醚(BHA)、叔丁基对苯二酚(TBHQ)、二丁基羟基甲苯(BHT)和没食子酸丙酯(PG)等人工合成抗氧化剂。多年来很多实验研究表明,一些合成抗氧化剂可引起动物肝脏扩大,具有一定毒性,甚至致癌。因此越来越多的国家已停止或严格限制使用合成抗氧化剂。随着人们对食品安全意识的逐渐提高,天然抗氧化剂因是来自纯天然的自然界,具有安全性高、无毒副作用和抗氧化能力强等优点而将越来越受到社会的关注。

1 天然抗氧化剂的分类与作用机理

1.1 维生素类

维生素类包括维生素 C、维生素 E 及其衍生物,也是一类强抗氧化剂。维生素 C 是一种水溶性的抗氧化剂,为使之成为油溶性的抗氧化剂,需将其制成维生素 C 棕榈酸酯,使其既具有维生素 C 的全部生理活性,又具有良好的油性,是一种良好的天然抗氧化剂。维生素 E 是脂溶性的天然抗氧化剂,其抗氧化原理是通过与自由基发生氧化反应生成生育醌,使 ROO· 反应生成氢过氧化物,从而使脂质过氧化的连锁反应中断,达到抑制脂质过氧化的目的。一般情况下,各种生育酚的抗氧化能力为 δ -生育酚 > γ -生育酚 > β -生育酚 >

收稿日期:2015-05-10;修回日期:2015-06-28.

* 基金项目:重庆市高校优秀成果转化资助重大项目(KJZH14105);重庆工商大学研究生创新性科研项目(yjscxx2014-052-31).

作者简介:刘荣(1989-),女,硕士研究生,从事环境生物工程研究.

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

α -生育酚,而生育三烯酚的抗氧化能力大于相对应的生育酚。实验研究表明,在一定程度的低含量范围内,油脂的抗氧化活性随着油脂中生育酚含量的增加而逐渐增强;但当生育酚含量增加到一定量时,油脂的抗氧化活性反而下降,其中 α -生育酚的抗氧化活性表现最为强烈,其它种类的生育酚表现则不太明显。

1.2 酚类

酚类物质结构中具有化学性质较活泼的羟基氢,可以提供氢。所以酚类物质也作为抗氧化剂,能有效抑制油脂的氧化酸败。茶多酚是茶叶中的多酚类物质,可与脂肪酸在自动氧化反应中产生的游离基结合,中断脂肪酸自动氧化的链式反应,从而达到抑制脂质过氧化的目的。实验研究表明,茶多酚具有很强的抗氧化性能和显著清除自由基的能力。但是茶多酚用量必须严格控制,并不是茶多酚量越多,抗氧化效果越好,这是因为茶多酚量过多,其抗氧化成分本身被氧化后会发生自由基过氧化副反应,生成的副产物也可以诱发自由基连锁反应。茶多酚的氧化产物邻苯醌是一类强氧化剂,会使油脂加速氧化,导致油脂 POV 值快速上升^[2]。为增强茶多酚在油脂中的抗氧化效果,可通过冷喷雾法微胶囊技术和脂酰化法^[3]等将水溶性茶多酚修饰成油溶性的茶多酚,改性后的油溶性茶多酚的抗氧化效果明显优于 PG、BHT、BHA 等合成抗氧化剂。芝麻酚具有很强的抑菌和抗氧化活性,可对油脂的氧化起很好的保护作用,是优良的无毒天然抗氧化剂。

1.3 香辛料提取物

香辛料主要有如迷迭香、鼠尾草、辣椒、生姜、胡椒、花椒、大蒜、薄荷等。香辛料提取物被证明具有很强的抗氧化功能,减缓或防止氧化的分子,从而延长产品的货架保质期。其主要的抗氧化成分为酚类、黄酮类、有机酸和类萜等,能有效地清除脂质自由基活性。迷迭香提取物中清除脂质自由基活性强弱依次为鼠尾草酸>异迷迭香酚>迷迭香酚>表迷迭香酚>鼠尾草酚^[4],鼠尾草酸的抗氧化活性最好,具有较高的热稳定性,可以保持稳定高达 240°。

1.4 类胡萝卜素

类胡萝卜素是一类重要的天然色素,包括番茄红素、 α -胡萝卜素和 β -胡萝卜素等。类胡萝卜素是一种多烯类化合物,含有一系列甲基支链和共轭双键。邱伟芬等^[5]通过研究发现番茄红素对豆油的具有明显的抗氧化活性,类胡萝卜素的抗氧化作用主要由于结构中的多烯链,尤其是共轭双键的数目。虾青素是一种天然的红色类胡萝卜素,近年来人们对虾青素的抗氧化活性进行了大量的研究。大量证据表明,虾青素较类胡萝卜素在抗氧化以及清除自由基方面要强。Jorgensen 等^[6]发现天然虾青素比 β -胡萝卜素、角黄素和玉米黄素更能有效地防止饱和脂肪酸甲酯的脂质过氧化。虾青素和维生素 E 类似,为脂溶性抗氧化剂,但其抗氧化活性远高于 VE,也高于 β -胡萝卜素、角黄素、玉米黄素和叶黄素等类胡萝卜素。

1.5 天然黄酮类化合物

天然黄酮类化合物主要包括异黄酮、黄烷酮和以黄酮为母核的一类黄色素。黄酮类化合物消除自由基主要包括两种途径:第一种是供给过氧化物自由基,使其自由基转变成氢过氧化物,如大豆异黄酮的消除自由基途径;第二种是消除铜、铁等金属离子的催化作用,如黄烷酮醇可螯合金属离子。羟基的位置以及羟基化的程度是影响黄酮类化合物抗氧化性能的主要因素。研究表明:对黄酮类化合物的抗氧化能力起主要作用的是 B 环中的邻二羟基^[7]。

1.6 植酸

植酸即肌醇六磷酸,是从米糠、麦麸等谷类中和油料饼粕中分离出来的有机磷酸类化合物。植酸具有非常强的金属螯合能力,在低 pH 时它可以定量络合铁,在高 pH 时能与其他多价阳离子生成不溶性的络合物,从而在一定程度上削弱金属离子对油脂的催化氧化作用。

1.7 多糖类

多糖类中具有抗氧化作用的多糖有中性多糖、酸性多糖、糖蛋白、硫酸多糖等。多糖对抑制脂质过氧化的途径主要包括两种:第一种为多糖结构中的醇羟基与铜、铁等金属离子络合,抑制羟基自由基的产生,影响脂质过氧化的进行,从而抑制活性氧的产生;第二种为多糖分子直接捕获制止过氧化链式反应中产生的活性氧,阻止或减慢脂质过氧化的顺利进行。

1.8 甾醇类

甾醇是一类由 3 个己烷环及一个环戊烷稠合而成的环戊烷多氢菲衍生物。而天然植物甾醇是以环戊烷全氢菲为骨架(又称甾核)的一种构成植物细胞的天然活性物质。在自然界中主要包括谷甾醇、菜籽甾醇、豆甾醇和菜油甾醇等。植物甾醇的化学性质较为稳定,对脂质过氧化反应具有较强的抑制作用,植物甾醇的添加量与其抗氧化活性与成正比,具有剂量效应关系。

2 各类天然抗氧化剂在植物油脂中的应用

2.1 维生素类天然抗氧化剂的应用

施菊萍^[8]研究表明:维生素 C 能有效地抑制色拉油中过氧化物的生成并破坏已生成的过氧化物。王国兴^[9]等发现维生素 C 棕榈酸酯对棕榈油、花生油、菜籽油和大豆油等几种植物油的抗氧化效果都十分显著,其中抗氧化效果最显著的是棕榈油。

孙登文等对维生素 E 抗油脂氧化的功能进行了探讨,研究发现,天然维生素 E 无毒性,其用量在 0.03% 以内时抗氧化效果已显著,且抗氧化性能大于 BHT 及 BHA。

2.2 酚类天然抗氧化剂的应用

将脂溶性的茶多酚添加到大豆油、色拉油、花生油和菜油等植物油中,发现茶多酚对植物油脂具有良好的抗氧化性能,与 BHT 和维生素 E 相比,其对植物油脂的抗氧化效果的顺序为:维生素 E < 茶多酚 < BHT^[10]。茶多酚作为一种天然抗氧化剂,与维生素 C 和维生素 E 具有协同增效作用,能提高维生素和胡萝卜素的稳定性能;对酸和热稳定,在 pH2~8 之内稳定,具有特殊的生理功能^[11]。陈玉香^[12]等研究发现柠檬酸、酒石酸和维生素 E 对茶多酚的抗氧化具有协同增效作用。茶多酚作为一种强天然抗氧化剂,其抑制脂质过氧化活性是 BHA、BHT 的 3~9 倍,维生素 E 的 16 倍,维生素 C 的 18 倍。

王明霞^[13]通过对比茶多酚等几种天然抗氧化剂对 α -亚麻酸的抗氧化实验,可以得出几种天然抗氧化剂对 α -亚麻酸乙酯抗氧化效果的顺序依次为:90%茶多酚 > 82%鞣花酸 > 50%茶多酚 > 竹叶黄酮;在添加量为 0.05% 时,对 α -亚麻酸乙酯的抗氧化效果最好。李静等^[14]研究结果显示,0.02%茶多酚对牡丹籽油抗氧化效果较为理想;且添加 0.01%TP+0.01%二氢杨梅素+0.01%维生素 C 的复合抗氧化剂可有效减缓牡丹籽油的氧化速率,可使在 20 °C 时的牡丹籽油的货架保质期由 1.4 个月延至 12 个月。上述研究结果表明,在食用油脂中添加茶多酚可以延缓其氧化酸败,提高油脂的货架保质期。

董新荣等^[15]对茶油中芝麻酚的抗氧化性能进行了研究,结果表明,芝麻酚对茶油的抗氧化活性显著,且芝麻酚的抗氧化效果与同浓度的 BHT 相当,强于同浓度的维生素 E。杜淑霞^[16]等的研究表明,芝麻酚对花生油具有良好的抗氧化作用,能很好地减缓油脂的氧化,其效果随着芝麻酚浓度增加而增强。

2.3 香辛料提取物的应用

李迎秋等^[17]在试验中发现姜油树脂的抗氧化活性比合成抗氧化剂 BHT 高;生姜提取物对防止食用油的氧化败坏的效果十分显著。惠伯棣等验证了红椒果实中的辣椒红素酯可显著地减缓花生油的自动氧化。

Yan-ishilieva 等发现夏日薄荷的乙醇提取物对阻止和延缓葵花油的氧化腐败十分有效^[18]。刘祥等^[19]通过 Rancimat 法发现迷迭香提取物对棕榈油具有良好的抗氧化作用。Ramalho^[20]和 Yanishlieva^[21]等,对油脂食品中的几种天然抗氧化剂进行了对比研究,研究表明,唇形科植物中尤以迷迭香的抗氧化能力最强。

曾伟等的研究表明,迷迭香提取物对大豆油的抗氧化活性强于 VE、BHA、BHT。王玥^[22]等用迷迭香、维生素 E、表没食子儿茶素没食子酸酯和抗坏血酸棕榈酸酯在棕榈油中进行抗氧化实验,结果显示 0.07% 的迷迭香抗氧化性最好。

2.4 类胡萝卜素的应用

许飒等研究发现类胡萝卜素能有效抑制油脂抗光敏氧化,且类胡萝卜素,如玉米黄素双棕榈酸酯、玉米黄素和 β -胡萝卜素对豆油等植物油的光敏氧化抑制作用明显,且抗氧化活性随类胡萝卜素的浓度增加而加强。

2.5 天然黄酮类化合物的应用

李丹研究了苦荞黄酮对亚油酸的抗氧化效果,研究表明,苦荞黄酮各组分协同增效抗氧化活性较显著。张鞍灵等以沙棘油为实验用油,以 BHT 组做对照实验,研究发现银杏黄酮、沙棘黄酮和槲皮素都对沙棘油的抗氧化效果显著。韩丽华等^[23]研究了大豆异黄酮在棉籽油、葵花籽油和大豆油中的抗氧化活性,并以 TBHQ 作对比,发现大豆异黄酮的抗氧化活性明显好于 TBHQ。

2.6 植酸的应用

植酸是抑制铁催化的脂类化合物氧化的最有效物质之一,将浓度为 0.01% 的植酸添加到大豆油、棉籽油和花生油中,研究发现,其对可使 3 种植物油的抗氧化性能显著提高,其中棉籽油增加 2 倍,大豆油提高 4 倍,花生油则可增强达 40 倍。除此之外,将 0.2% 的 50% 植酸:山梨醇脂酸为 1:3 的混合物添加到植物油中,也能使植物油的抗氧化活性显著提高。

2.7 多糖类天然抗氧化剂的应用

张俊会等^[24]对杏鲍菇多糖在多种体系中的抗氧化活性进行了研究,结果表明,杏鲍菇多糖对自由基引起的亚油酸、菜油氧化均有一定的抑制作用。

2.8 甾醇类天然抗氧化剂的应用

植物甾醇是一种活性成分,具有本身无毒、稳定性和乳化性等优点。黄滢璋^[25]等对植物甾醇在花生油中的氧化稳定性进行了研究,结果表明,植物甾醇可有效地延缓花生油的脂质过氧化反应且其抗氧化作用优于 VC 和 BHT。

3 展 望

综上所述,天然抗氧化剂虽然对植物油脂有较好的抗氧化作用,但单一活性成分的抗氧化作用往往弱于复配物。因此,在选择天然抗氧化剂时,首先应充分利用抗氧化剂之间的复配以及加入金属螯合剂的协同增效作用,着力开发出高效、低毒、复合型的抗氧化剂。

此外,天然抗氧化剂的耐热性不好,遇高温时容易挥发分解,导致失去抗氧化性能。因此,研究各种天然抗氧化剂成分的结构组成、抗氧化原理和物质氧化稳定性与抗氧化活性之间关系,以及如何合理利用这些抗氧化剂来延长植物油脂的储存期,都是亟待深入研究的课题。目前天然 VE、迷迭香提取物和茶多酚等天然抗氧化剂已经可以实现工业化生产,随着天然抗氧化剂的种类逐渐增加以及其生产成本的逐渐降低,天然抗氧化剂有望逐步取代合成抗氧化剂。

参考文献:

- [1] 李书国,陈辉,李雪梅.油脂抗氧化剂分析检测技术与方法研究进展[J].粮食与油脂,2007(10):42-45
- [2] 黄风洪.茶多酚对双低菜籽油抗氧化作用的研究[J].中国油脂,2000,25(6):127-128
- [3] 孙达,张士康,朱跃进,等.响应面设计优化脂溶性茶多酚合成工艺的研究[J].茶食品技术,2011(4):37~41,46
- [4] 黄纪念.迷迭香抗氧化活性及其作用机理研究和天然抗氧化保健品的研制[D].北京:中国农业大学,2003
- [5] 邱伟芬,王娟,徐文蕴.番茄红素对食用油脂抗光敏氧化作用的研究[J].中国粮油学报,2002,17(3):14-17
- [6] PUSHPAKIRAN G, MAHALAKSHMI K, ANURADHA CV. Tau- rine Restores Ethanol-induced Depletion of Antioxidants and Attenuates Oxidative Stress in Rat Tissues[J]. Amino Acids, 2004, 27: 91-96
- [7] 孙克杰,汤坚.异黄酮类化合物在不同氧化体系中的作用研究[J].食品科学,2001(3):22-26
- [8] 施菊萍.维生素 C 在油脂中抗氧化性的研究[J].职业与健康,2006,22(8):586-587
- [9] 王兴国,裘爱泳.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
- [10] 陈志华,李湛静.粉状脂溶性茶多酚在色拉油中的性能试验[J].中国油脂,2000,25(2):55-57
- [11] CHEN J M. Development of Liposome as Medicine Carrier[J]. Pharm Practice, 2001, 15: 89- 95
- [12] 陈玉香,刘阳,周道玮.茶多酚对豆油及猪油的抗氧化作用[J].食品科学,2001,22(11):27-29
- [13] 王明霞,黄风洪,刘昌盛,等.天然抗氧化剂对 α -亚麻酸的抗氧化效果研究[J].中国油料作物学报,2007,29(4):466-469
- [14] 李静,姚茂君,李俊,等.几种天然抗氧化剂对牡丹籽油氧化稳定性的影响[J].生产与科研经验,2013,39(8):133-137
- [15] 董新荣,刘宇光,李本祥.芝麻酚对茶油抗氧化活性研究[J].食品研究与开发,2008,29(7):19-21
- [16] 杜淑霞,贝惠玲,徐丽,等.新型抗氧化剂芝麻酚抗氧化活性研究[J].食品科技,2011,36(7):62-64
- [17] 李迎秋,田文利,黄雪松.生姜提取物在食用油脂中的抗氧化效果[J].山东轻工业学院报,2004,18(2):47-50
- [18] YANISHILIEVA N V. Effect of an Ethanol Extract from Summer Savory on the Stability of Sunflower Oil at Frying Temperature [J]. Sci Food Agric, 1997, 74 (4): 524-530
- [19] 刘祥,欧锦,强吴畏. Rancimat 法比较茶多酚、迷迭香及 BHA + BHT 对棕榈油氧化稳定性的影响[J].食品科学,2012,16: 310-311
- [20] RAMALHO V C, JORGE N. Antioxidants Used in Oils, Fats and Fatty Foods[J]. Quimica Nova, 2006, 29(4): 755-760
- [21] YANISHILIEVA N V, MARINOVA E, POKORNY J. Natural Antioxidants from Herbs and Spices[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2006, 108(9): 776-793
- [22] 王玥,王兴国,张亚飞,等.4种天然抗氧化剂对纯油和人造奶油氧化稳定性的影响[J].食品科学,2014,35(7):17-22
- [23] 韩丽华,王丽红.大豆异黄酮抗氧化性的研究[J].中国油脂,2001,26(6):41-45
- [24] 张俊会,王 谦.杏鲍菇多糖的抗氧化活性研究[J].中国食用菌,2003,22(2):38
- [25] 黄滢璋,赵雁武,周振中.植物甾醇对油脂的抗氧化作用研究[J].粮食科技与经济,2012,37(3)38-40

Research Advances in Application of Natural Antioxidants in Vegetable Oil

LIU Rong¹, ZHENG Xu-xu^{1,2}, YIN Zhong-yi²

(1. School of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 2. Chongqing Key Lab of Catalysis & Functional Organic Molecules, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Natural antioxidants have very big application market for their high safety, low toxicity and the strong antioxidation. The classification of natural antioxidants, antioxidation mechanism and their research advances in application in vegetable oils are summarized. This paper aims to provide reference for the development and utilization of natural antioxidants and research on vegetable oil in storage quality in the future.

Key words: vegetable oils; natural antioxidants; antioxidation