

# 芥末有效成分对猪油的抗氧化性研究

左 勇, 潘训海, 鞠 帅, 刘达玉

(四川理工学院生物工程学院, 四川自贡 643000)

**摘 要:**主要研究了芥末有效成分的耐热性、抗氧化作用、最适添加剂量以及柠檬酸在抗氧化中的增效作用。结果表明, 芥末有效成分具有较好的耐热性和抗氧化作用, 在猪油中添加 0.6g/kg 的情况下, 抗氧化效果最佳, 柠檬酸具有明显的增效作用。

**关键词:**芥末, 有效成分, 抗氧化作用, 过氧化值, 酸值

## Antioxidant activity of effective components of mustard in lard

ZUO Yong, PAN Xun-hai, JU Shuai, LIU Da-yu

(College of Bioengineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** The heat tolerance and antioxidation of effective components of mustard were studied in this article. The proper additive volume and enhancement of citric acid were also studied. Results showed that there was better heat tolerance and antioxidation of the effective components in mustard. The proper additive volume in lard was 0.6g/kg and the enhancement of citric acid was obvious.

**Key words:** mustard; effective component; antioxidation; peroxide value; acid value

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2010)08-0123-03

在食品工业生产中, 对食用油脂及富脂食品一直采用添加 BHT、TBHQ、PG 等人工合成的抗氧化剂来进行抗氧化和抑制酸败, 防止食品氧化所导致的褪色、维生素被破坏等。研究发现, 这些人工合成的抗氧化剂, 大量或长期食用会对人体产生毒副作用<sup>[1]</sup>。现在, 食品安全问题已成为世界性问题, 许多国家和地区已停止或严格限制使用合成抗氧化剂, 因此, 开发高效低毒的食品抗氧化剂, 特别是研制天然、营养、安全的“绿色”抗氧化剂, 解决食品在贮藏加工中遇到的氧化变质问题, 是食品抗氧化剂的发展方向<sup>[2]</sup>。芥末原产于我国, 历史悠久, 从周代起就已在宫廷使用, 并一直沿用至今。作为辛辣物质, 可刺激唾液和胃液的分泌, 有开胃之功效, 能增强人的食欲, 作为调味品, 在我国和日本被广泛应用。研究表明, 芥末中含有异硫氰酸丙烯酯等化合物, 不但可作为调味品的主要成分, 而且还具有一定的抗氧化作用, 可用于食品的抗氧化方面<sup>[3]</sup>。目前有关芥末抗氧化性能的研究报道较少, 本研究拟选用芥末籽的提取物作为抗氧化剂, 将芥末有效成分的抗氧化性与工业上传统的抗氧化剂进行比较, 研究其抗氧化效果, 同时还研究了芥末有效成分抗氧化的最佳浓度、柠檬酸在抗氧化过程中的增效作用以及芥末本身的耐热性, 为将芥末开发为天然抗氧化剂提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

芥末籽 市售; 猪油 市售新鲜猪板油, 文火炼制; 叔丁基对苯二酚 (TBHQ)、维生素 E 成都科龙化工试剂厂; 二丁基羟基甲苯 (BHT) 国药集团化学试剂有限公司; 维生素 C 重庆川东化工 (集团) 有限公司化学试剂厂; 柠檬酸 成都化学试剂厂; 以上试剂均为分析纯。

DZKW-4 电子恒温水浴锅 北京中兴伟业仪器有限公司; JA2003 电子天平 上海衡平仪器仪表厂; HH-B11-500-B5 电热恒温培养箱 北京跃进医疗器械厂; 202-3AB 型电热恒温干燥箱 天津市泰斯特仪器有限公司; SHB-3 循环水多用真空泵 郑州杜甫仪器厂; 塔式电热蒸馏水器 Ts-10L/h, 江阴市医疗器械设备厂。

### 1.2 实验方法

1.2.1 芥末有效成分的提取流程 芥末籽→粉碎→过筛→浸提→蒸馏→收集→分层分离→精制成品

1.2.2 操作要点 a. 选料: 选取籽粒饱满、颗粒大、颜色深黄的芥末籽作为原料; b. 粉碎: 将芥末籽称重以后, 放入研磨机中磨碎, 满足一定的粒度要求, 得到芥末粉; c. 提取: 将芥末粉按料液比控制为 1:10 加入到 95% 的乙醇溶液中, 在 pH 为 4, 温度 60℃ 条件下, 浸提 4h; d. 蒸馏: 将水解后的芥末糊放入蒸馏装置中, 采用蒸馏法, 将有效成分蒸出; e. 分离: 蒸馏后的馏出液为油水混合物, 采用分液漏斗将油水分离, 得到产品。

1.2.3 过氧化值 (POV) 的测定<sup>[4]</sup> 采用 KI-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 滴定法。

1.2.4 酸值 (AV) 的测定<sup>[4]</sup> KOH 滴定法。

收稿日期: 2009-09-09

作者简介: 左勇 (1972-), 男, 副教授, 主要从事生物工程和生物制药方面的研究。

基金项目: 四川省教育厅重点项目资助 (07ZA048)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 芥末有效成分的抗氧化作用

将准备好的猪油样品分为两组,1号组按0.6g/kg的比例加入芥末有效成分,加热搅拌均匀,2号组做空白对照实验,将样品置于60℃的环境下贮藏,每隔2d测定样品POV和AV的变化情况,实验结果见图1和图2。

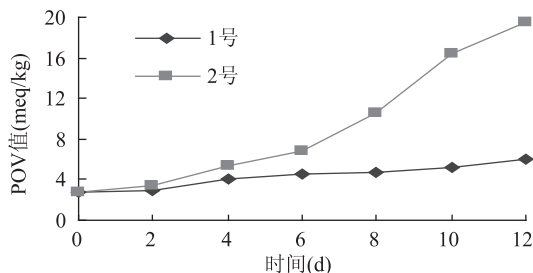


图1 芥末有效成分对猪油的抗氧化性情况

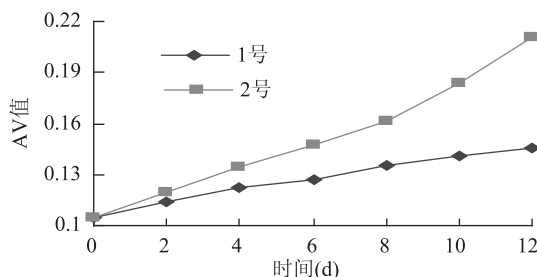


图2 芥末有效成分对猪油的抗酸败情况

由图1和图2可知,在60℃的条件下,样品中加入芥末有效成分以后,其POV值和AV值随着时间的推移有一定的增加,但是和加芥末有效成分的空白组对比,猪油POV值和AV值增加幅度明显要小很多,说明芥末提取物的有效成分对猪油具有很好的抗氧化作用,可以将芥末有效成分作为抗氧化剂应用于食品加工和贮藏中。

### 2.2 芥末有效成分的耐热性

将芥末有效成分分别置于40、50、60、70、80、90、100℃条件下预处理24h,然后按0.6g/kg的比例分别添加到猪油样品中,混合均匀置于恒温箱中,7d后测定其POV值和AV值,研究在不同温度条件处理后的芥末有效成分的抗氧化作用,分析芥末有效成分的耐热性,结果见图3和图4。

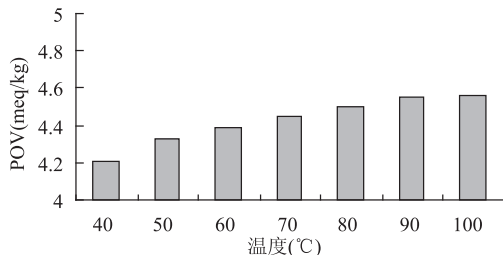


图3 不同温度处理的芥末有效成分对猪油POV值影响

由图3和图4可知,芥末有效成分虽然经过不同温度处理,但用于样品的抗氧化后,其POV值在4.2~4.5meq/kg之间变化,AV值在0.14~0.15之间变化,变化幅度均不明显,表明芥末有效成分对热比较稳定,具有很好的耐热性,其抗氧化性受温度的影响不大。

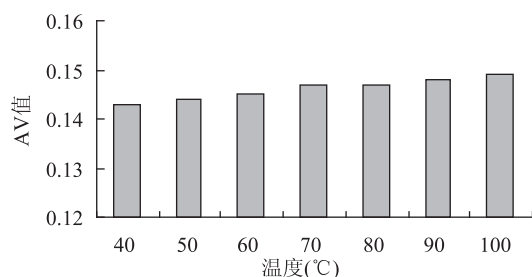


图4 不同温度处理的芥末有效成分对猪油的AV值影响

### 2.3 芥末有效成分的添加量对油脂POV值及AV值的影响

分别按0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0g/kg的比例将芥末有效成分加入到猪油样品中,混合均匀后,放于60℃的恒温箱中存放7d,研究芥末有效成分对猪油样品的抗氧化作用,测定其POV值和AV值,结果见图5和图6。

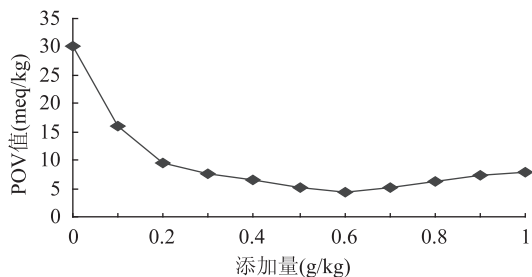


图5 不同添加量芥末有效成分对猪油POV值的影响

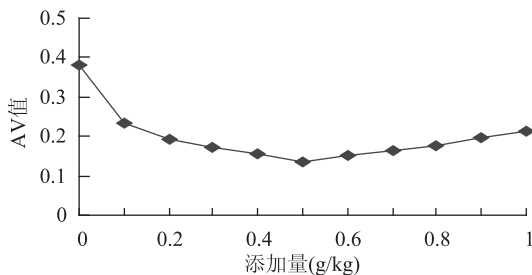


图6 不同添加量芥末有效成分对猪油AV值的影响

由图5和图6可知,样品在60℃存放7d后,不同浓度的芥末有效成分对油脂的抗氧化效果有显著差别,芥末有效成分加入量为0.6g/kg时的POV值最低,芥末有效成分加入0.5g/kg时的AV值最低。浓度过低,达不到抗氧化效果,浓度过高,对样品的抗氧化作用反而减弱,这种现象可能与芥末的抗氧化机理有关。由于芥末有效成分中含有多个酸性的酚羟基,它们具有很强的提供质子( $H^+$ )的能力,这种质子很容易与自由基进行反应,自由基获得质子后,即转变为非活性的或稳定的化合物,从而中断自由基的氧化反应,达到阻止氧化反应的目的。但是芥末有效成分在提供质子与油脂自由基反应的同时,自身的氧化还原反应电位也在发生变化,即自身被氧化的过程,氧化为强氧化剂。所以,在一定浓度范围内,芥末有效成分具有抗氧化作用,高于这个浓度以后,抗氧化能力反而降低,相反催化氧化反应的作用逐渐增大。

### 2.4 芥末有效成分与常用抗氧化剂的比较

将 $V_C$ 、 $V_E$ 、BHT、TBHQ及芥末有效成分按

(下转第179页)

Applied Microbiology, 2004, 50:149-157.

- [11] Liu C, Liu Y, Liao W, et al. Application of statistically - based experimental designs for the optimization of nisin production from whey[J]. Biotechnolgy Letters, 2003, 25(11): 877-882.
- [12] 张国强, 师俊玲, 杨自文. 乳酸杆菌 SD-22 产类细菌素发酵条件的优化[J]. 中国食品学报, 2009, 9(1): 137-142.
- [13] Pantev A, Kabadjova P, Valcheva R, et al. Effects of nitrogen

- sources on bacteriocin production by *Enterococcus faecium* A2000 [J]. Folia Microbiologica, 2002, 47(6): 659-662.
- [14] 吕燕妮, 李平兰, 周伟. 戊糖乳杆菌 31-1 菌株产细菌素发酵条件优化[J]. 微生物学通报, 2005, 32(3): 13-19.
- [15] 王跃军, 孙溢. 海洋侧孢短芽孢杆菌 *Brevibacillus laterosporus* Lh-1 产抗菌肽 R-1 的培养条件优化[J]. 微生物学通报, 2009, 36(3): 398-403.

(上接第 124 页)

0.5g/kg 比例添加到猪油样品的不同组中, 混合均匀, 置于 60℃ 恒温培养箱中贮藏, 每隔 2d 取样测定其 POV 值和 AV 值, 并在相同条件下做空白对照实验, 结果见表 1 和表 2。

表 1 0.5g/kg 各抗氧化剂对猪油 POV 值 (meq/kg) 的影响

| 时间 (d) | V <sub>C</sub> | V <sub>E</sub> | BHT  | TBHQ | 芥末有效成分 | 空白对照  |
|--------|----------------|----------------|------|------|--------|-------|
| 2      | 2.54           | 263            | 2.60 | 2.48 | 2.88   | 3.56  |
| 4      | 3.89           | 3.95           | 3.92 | 3.83 | 4.11   | 5.33  |
| 6      | 4.13           | 4.20           | 4.18 | 4.07 | 4.46   | 7.87  |
| 8      | 4.38           | 4.47           | 4.43 | 4.30 | 4.71   | 10.5  |
| 10     | 4.68           | 4.79           | 4.72 | 4.57 | 5.24   | 16.35 |

表 2 0.5g/kg 各抗氧化剂对猪油 AV 值的影响

| 时间 (d) | V <sub>C</sub> | V <sub>E</sub> | BHT   | TBHQ  | 芥末有效成分 | 空白对照  |
|--------|----------------|----------------|-------|-------|--------|-------|
| 2      | 0.102          | 0.101          | 0.101 | 0.103 | 0.114  | 0.121 |
| 4      | 0.116          | 0.112          | 0.111 | 0.114 | 0.122  | 0.134 |
| 6      | 0.118          | 0.117          | 0.114 | 0.119 | 0.127  | 0.147 |
| 8      | 0.125          | 0.124          | 0.120 | 0.123 | 0.135  | 0.161 |
| 10     | 0.131          | 0.130          | 0.128 | 0.133 | 0.141  | 0.184 |

由表 1 和表 2 可知, 当各抗氧化剂的添加量为 0.5g/kg 时, 它们对样品都有很好的抗氧化作用, 其中常用的抗氧化剂 V<sub>C</sub>、V<sub>E</sub>、BHT、TBHQ 的抗氧化效果比芥末有效成分都稍好一些, 但是差别不是很大。但是 BHT、TBHQ 作为人工合成的抗氧化剂, 具有较大的毒副作用, 而芥末有效成分是一种“绿色”的天然抗氧化剂, 毒副作用小, 因此在抗氧化性差别不大的情况下, 选用芥末有效成分作为抗氧化剂, 更加安全可靠。

### 2.5 柠檬酸对芥末提取物抗氧化性的增效作用

将猪油样品分为三组, 1 号组中按 0.5g/kg 的比例加入芥末有效成分, 2 号组中按 0.5g/kg 的比例加入芥末有效成分和按 0.2g/kg 比例加入柠檬酸, 3 号组做空白对照, 加热混匀后放于 60℃ 恒温箱中, 每隔 2d 取样测定其 POV 值和 AV 值, 结果见表 3 和表 4。

表 3 柠檬酸、芥末提取物协同对猪油 POV 值 (meq/kg) 的影响

| 时间 (d) | 芥末   | 芥末 + 柠檬酸 | 空白对照  |
|--------|------|----------|-------|
| 2      | 2.88 | 2.26     | 3.56  |
| 4      | 4.11 | 3.32     | 5.33  |
| 6      | 4.46 | 3.63     | 7.87  |
| 8      | 4.71 | 3.97     | 10.5  |
| 10     | 5.24 | 4.18     | 16.35 |

表 4 柠檬酸、芥末提取物协同对猪油 AV 值的影响

| 时间 (d) | 芥末    | 芥末 + 柠檬酸 | 空白对照  |
|--------|-------|----------|-------|
| 2      | 0.114 | 0.101    | 0.121 |
| 4      | 0.122 | 0.108    | 0.134 |
| 6      | 0.127 | 0.114    | 0.147 |
| 8      | 0.135 | 0.119    | 0.161 |
| 10     | 0.141 | 0.121    | 0.184 |

由表 3 和表 4 可知, 芥末有效成分与柠檬酸一起加入脂肪以后, 油脂的抗氧化作用效果有所增强。原因在于柠檬酸分子中具有很多羟基, 其质子可释放出来还原芥末有效成分, 使其抗氧化能力增强; 另外, 由于环境中存在金属离子, 对脂肪氧化具有催化作用, 加入柠檬酸后, 柠檬酸的羟基结构能够螯合金属离子, 将金属离子包容在混合结构中, 形成螯合物, 使其与油脂隔离, 降低了金属离子对氧化物形成的催化活性, 增加了油脂的抗氧化性能。因此, 在芥末有效成分的抗氧化应用中, 适当地加入少量增效剂, 可以提高抗氧化作用。

### 3 结论

芥末有效成分具有较好的抗氧化作用和耐热性, 在猪油中添加 0.6g/kg 的情况下, 抗氧化效果最佳, 添加一定量的柠檬酸, 具有明显的增效作用。

芥末有效成分和人工合成的抗氧化剂相比, 抗氧化作用差别较小, 作为天然的抗氧化剂, 具有绿色、营养、安全和无毒的特点, 因此可用于食品生产和贮藏中。

### 参考文献

- [1] 孟洁. 诃子对食用油脂抗氧化作用的研究[J]. 食品科技, 2000(2): 36.
- [2] 许宗运, 刘利林. 七种植物提取物对猪油的抗氧化性研究[J]. 塔里木农垦大学学报, 2003, 15(4): 5.
- [3] 游见明, 刘达玉. 茶多酚对棕榈油抗氧化性的研究[J]. 四川食品与发酵, 2004, 40(4): 43-45.
- [4] GB/T 5009.37-2003. 中华人民共和国国家标准《食品卫生检查理化部分》[S].
- [5] 霍光华, 高荫榆, 陈水才. 天然抗氧化剂的开发研究进展[J]. 郑州工程学院学报, 2002, 20(3): 104-109.
- [6] 王晓霞, 汪敬武. 酚酸类化合物的测定方法研究[J]. 江西化工, 2003(3): 24-25.
- [7] Hallinell B, Aeschbach R, Loliger J, et al. The Characterization of Antioxidants[J]. Food Chem Toxic, 1995, 33: 601-607.