

几种抗氧化剂控制煎炸棕榈油劣变的比较研究

樊之雄, 刘元法, 陶 涛, 孙 鹏, 吴海韬, 鲁 璐, 范柳萍*, 李进伟
(江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

摘 要:研究了 BHA、BHT、TBHQ、茶多酚(TP)、植酸(PA)、维生素 E(V_E) 对高温加热棕榈油劣变的控制效果。结果表明:三种人工抗氧化剂抗氧化效果次序为:TBHQ > BHT > BHA, TBHQ 的最佳添加量为 0.012g/100g, 三种天然抗氧化剂最佳添加量为:茶多酚 0.03g/100g、植酸 0.016g/100g、维生素 E 0.8g/100g。抗氧化效果次序为:维生素 E > TBHQ > 茶多酚 > 植酸。

关键词:煎炸油, 氧化稳定性, 抗氧化剂

A comparative study of several antioxidants controlling the deterioration of palm oil for frying

FAN Zhi-xiong, LIU Yuan-fa, TAO Tao, SUN Peng, WU Hai-tao, LU Lu, FAN Liu-ping*, LI Jin-wei

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The Inhibiting frying palm oil deterioration of BHA, BHT, TBHQ, tea polyphenols (TP), phytic acid (PA), vitamin E (V_E) was determined. The results showed that: The order of artificial antioxidant effect: TBHQ > BHT > BHA. The optimum substitutability of TBHQ: 0.012g/100g. The optimum substitutability of three natural antioxidants: 0.03g/100g polyphenols, 0.016g/100g phytic acid, 0.8g/100g V_E . The order of antioxidant effect: V_E > TBHQ > TP > PA.

Key words: fried oil; oxidation stability; antioxidant

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)04-0357-04

油炸因快速、方便已成为一种普遍的食品加工手段,油炸食品的品质受油炸温度、时间、油料比以及油脂品质等因素的影响。在反复高温煎炸过程中,油脂与氧、水分接触,会发生水解、热氧化、热聚合等一系列复杂的化学反应,产生一些挥发性的饱和与不饱和的醛、酮内酯等有害人体健康的物质^[1]。用于防止油脂氧化的措施目前主要是添加抗氧化剂。合成抗氧化剂因有价格低廉的优势而被广泛采用,而天然抗氧化剂可以通过提供氢原子作为自由基的受体,破坏脂肪酸氧化的链式反应或螯合油脂中的金属离子达到抗氧化的作用,除此之外他们还有许多防病保健的功能^[2]。实验对国家食品添加剂使用卫生标准中规定可以用在食用油中的三种人工抗氧化剂和三种天然抗氧化剂分别进行了抗氧化稳定性评估,旨在为今后天然抗氧化剂的筛选、复配以及在油脂中的应用提供一定的理论借鉴。本文在参

考抗氧化剂国家标准限量使用范围基础上^[3],以过氧化物值(POV)、酸价(AV)和P-茴香胺值(P-AV)作为油脂稳定性的评价指标,研究了 BHT、BHA、TBHQ、 V_E 、植酸、茶多酚对棕榈油在常压高温煎炸条件下稳定性的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

棕榈油(24℃) 当地特种油市场; BHT、BHA、TBHQ、植酸、维生素 E、茶多酚 江苏春之谷生物制品有限公司; 酚酞、无水乙醚、无水乙醇、氢氧化钾、冰乙酸、三氯甲烷、碘化钾、淀粉、硫代硫酸钠、对甲氧基苯胺、异辛烷 均为分析纯。

Mettler Toledo 电子天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; PH030 电热恒温干燥箱 上海实验仪器厂; BC-W201 恒温浴锅 上海贝凯生物化工设备有限公司; 数显恒温油浴锅 金坛市金达仪器制造厂; UV2600/721 分光光度计 上海光美分析仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 人工合成抗氧化剂的煎炸实验 将 0.004、0.008、0.012、0.016、0.02g 的 TBHQ、BHT、BHA 分别加入到 100g 新鲜的 24℃ 棕榈油中,并在温度(190 ± 3)℃

收稿日期: 2011-03-30 * 通讯联系人

作者简介: 樊之雄(1985-),男,在读硕士,研究方向:农产品加工与贮藏。

基金项目: 国家科技支撑计划(2009BADB9B07-12); 食品科学与技术国家重点实验室自由探索项目(SKLF-TS-200904)。

条件下加热,8h 后取样,同时用空白管做参比,采用常压加热方式。测定过氧化值、酸价、P-茴香胺值。

1.2.2 天然抗氧化剂的煎炸实验 植酸同人工合成的抗氧化剂的实验方法。

将 0.01、0.02、0.025、0.03、0.04g 的茶多酚分别加入到 100g 新鲜的 24℃ 棕榈油中,并在温度(190 ± 3)℃ 条件下加热,8h 后取样,同时用空白管做参比,采用常压加热方式。测定过氧化值、酸价、P-茴香胺值。

将 0.2、0.35、0.5、0.65、0.8g 的维生素 E,分别加入到 100g 新鲜的 24℃ 棕榈油中,并在温度(190 ± 3)℃ 条件下加热,8h 后取样,同时用空白管做参比,采用常压加热方式。测定过氧化值、酸价、P-茴香胺值。

1.2.3 分析方法 酸价、过氧化值按照《GB-T5009.37-2003 食用植物油卫生标准的分析方法》进行测定,P-茴香胺值按照《GBT24304-2009 动植物油脂茴香胺值的测定》进行测定。所得数据使用 SPSS 软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 TBHQ、BHT、BHA 对煎炸油稳定效果的比较

2.1.1 添加 TBHQ、BHT、BHA 的煎炸油过氧化值比较 与空白油样比较,TBHQ、BHT、BHA 都不同程度降低了煎炸油的过氧化值,且都呈现先降低然后降低逐渐减缓的趋势。原因可能是过氧化值反映的是油脂发生氧化反应产生的初始氧化产物,经过 8h 煎炸的油脂初始氧化产物极不稳定会受热分解成醛、酮等小分子物质^[4-5]。高浓度的抗氧化剂与较低浓度的抗氧化剂相比不会明显降低过氧化值,所以随着抗氧化剂浓度的增大过氧化值降低也变得比较平缓。

由图 1 可见,三种人工合成抗氧化剂降低过氧化值的次序为:TBHQ > BHT > BHA。最佳添加量:TBHQ 为 0.016g/100g、BHT 为 0.012g/100g、BHA 为 0.012g/100g。

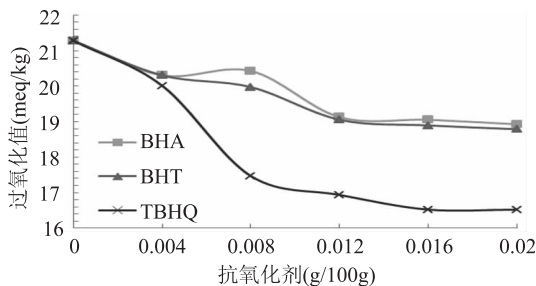


图1 人工抗氧化剂过氧化值比较

Fig.1 The comparison of POV among artificial antioxidants

2.1.2 添加 TBHQ、BHT、BHA 的煎炸油酸价比较 BHT、TBHQ 显著降低了煎炸油的酸价,随浓度的增大,曲线虽在高浓度有所波动,但总体呈下降的趋势。BHA 降低酸价的效果较差,原因是 BHA 相对于 BHT、TBHQ 耐热性不好^[6]。

由图 2 可见,三种人工合成抗氧化剂降低酸价的次序为:TBHQ > BHT > BHA。最佳添加量:TBHQ 为 0.02g/100g、BHT 为 0.004g/100g、BHA 为 0.02g/100g。BHA 在低浓度有促进酸价的作用。

2.1.3 添加 TBHQ、BHT、BHA 的煎炸油 P-茴香胺值比较 由图 3 可见,P-茴香胺值随抗氧化剂浓度的

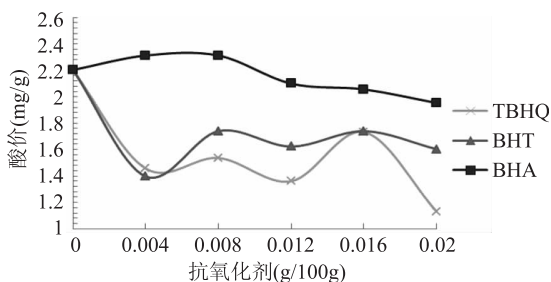


图2 人工抗氧化剂酸价比较

Fig.2 The comparison of AV among artificial antioxidants

增加逐渐变小,从 0.016g/100g 到 0.02g/100g 下降变缓。P-茴香胺值反映的是油脂中醛类物质的多少,由于这类小分子物质极不稳定,经过长时间的煎炸,受热挥发^[5,7],所以高浓度的抗氧化剂降低 P-茴香胺值效果不明显。

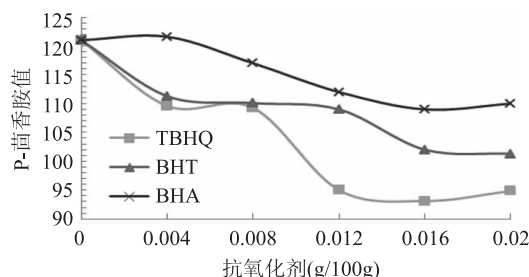


图3 人工抗氧化剂 P-茴香胺值比较

Fig.3 The comparison of P-AV among artificial antioxidants

三种人工合成抗氧化剂都不同程度的降低了 P-茴香胺值,其次序为:TBHQ > BHT > BHA。最佳添加量:TBHQ 为 0.012g/100g、BHT 为 0.016g/100g、BHA 为 0.016g/100g。与空白对照,TBHQ 较 BHT、BHA 抑制煎炸油的 P-茴香胺值更加明显,BHT 在 0.012g/100g 有促进 P-茴香胺值的作用。

由图 1~图 3 可见,TBHQ 的抗氧化效果要明显强于 BHA、BHT^[4],这是由于在较高的煎炸温度下 TBHQ 的耐热性优于 BHT、BHA。TBHQ、BHT、BHA 最佳添加量分别为 0.012g/100g、0.016g/100g、0.016g/100g。总体上抗氧化效果次序为:TBHQ > BHT > BHA,因此将 TBHQ 作为参照,衡量三种天然抗氧化剂对煎炸油抗氧化性能的好坏。

2.2 植酸、茶多酚与 TBHQ 抗氧化效果比较

2.2.1 添加植酸、茶多酚与 TBHQ 的煎炸油过氧化值的比较 与空白油样比较,植酸虽然在浓度 0.02g/100g 处有效抑制了煎炸油的过氧化值,但与 TBHQ 相比,植酸抑制过氧化值的效果较差,原因是植酸的主要作用是螯合金属离子,供氢能力差,而 TBHQ 为酚型抗氧化剂,分子中含有酚羟基,可以直接清除 DPPH^[8],茶多酚抑制过氧化值的效果不佳,原因可能是茶多酚是水溶性抗氧化剂,在油脂中的溶解性很低,无法起到大幅度抑制油脂劣变的作用。

由图 4 可见,过氧化值曲线随植酸,茶多酚浓度的增加下降比较平缓,两者降低过氧化值的效果都不明显。除在低浓度外,TBHQ 抑制过氧化值效果远远好于植酸和茶多酚。

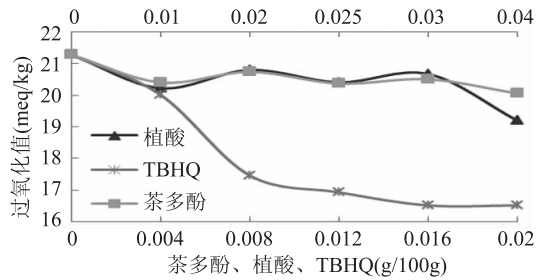


图4 植酸、茶多酚、TBHQ 过氧化值比较

Fig.4 The comparison of POV among PA,TP and TBHQ

注:茶多酚(g/100g)见上方横坐标,

植酸、TBHQ(g/100g)见下方横坐标;图5、图6同。

2.2.2 添加植酸、茶多酚与 TBHQ 的煎炸油酸价的比较 由图 5 可见,植酸、茶多酚、TBHQ 的酸价曲线随抗氧化剂浓度增大逐渐减小。TBHQ 抑制酸价效果较植酸、茶多酚明显,在高浓度,茶多酚降低酸价效果显著好于植酸 ($p < 0.05$)。

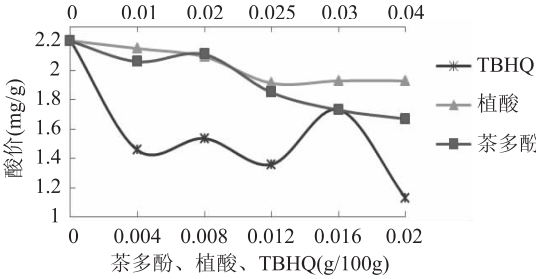


图5 植酸、茶多酚、TBHQ 酸价比较

Fig.5 The comparison of AV among PA,TP and TBHQ

2.2.3 添加植酸、茶多酚与 TBHQ 的煎炸油 P-茴香胺值的比较 由图 6 可见,P-茴香胺值随着植酸、茶多酚和 TBHQ 浓度的增加逐渐降低,且茶多酚效果较好。可能是因为随着温度的升高,二级氧化产物酮类、醛类逐渐升高^[8-9],添加茶多酚浓度的增大,可以有效抑制二级氧化产物的增加,所以茶多酚在 P-茴香胺值中表现出较好的抗氧化效果。

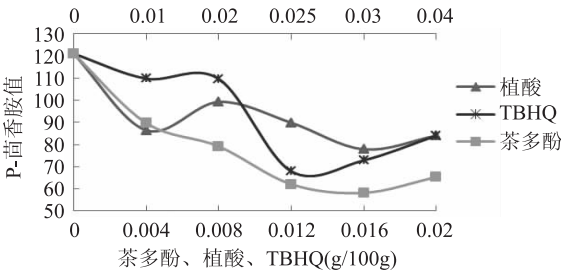


图6 植酸、茶多酚、TBHQ P-茴香胺值比较

Fig.6 The comparison of P-AV among PA,TP and TBHQ

由图 4~图 6 可以看出,植酸在 0.016g/100g 和茶多酚在 0.03g/100g 的抗氧化效果最佳。和 TBHQ 相比,虽然在 P-茴香胺值中茶多酚抗氧化效果比同浓度的 TBHQ 要好^[10-11],但是酸价、过氧化值中植酸和茶多酚的抗氧化效果不理想,所以总体上抗氧化效果次序为:TBHQ > 茶多酚 > 植酸。

2.3 V_E 与 TBHQ 抗氧化效果比较

由图 7~图 9 可见,和 TBHQ 相比, V_E 抑制酸价

效果较差,酸价测定的主要是油脂水解后游离脂肪酸的量,而游离脂肪酸又会参加聚合反应,随煎炸时间的增长,游离脂肪酸会降低,说明 TBHQ 降低煎炸油聚合物较 V_E 明显。而 V_E 在过氧化值和 P-茴香胺值中的抗氧化效果明显比 TBHQ 要强^[12] ($p < 0.05$),原因是 V_E 的分子量较大,高温下不易挥发, V_E 的损失量比 TBHQ 的要少^[13-14],说明 V_E 降低过氧化物和醛类物质效果突出。

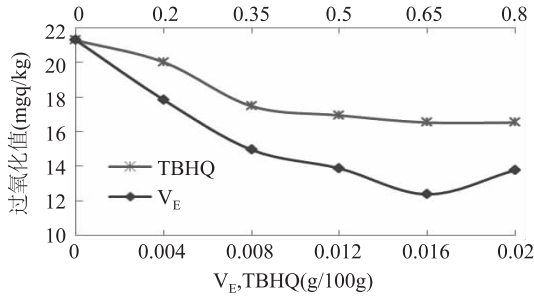


图7 V_E 与 TBHQ 过氧化值比较

Fig.7 The comparison of POV between V_E and TBHQ

注: V_E (g/100g) 见上方横坐标,TBHQ (g/100g)

见下方横坐标;图8、图9同。

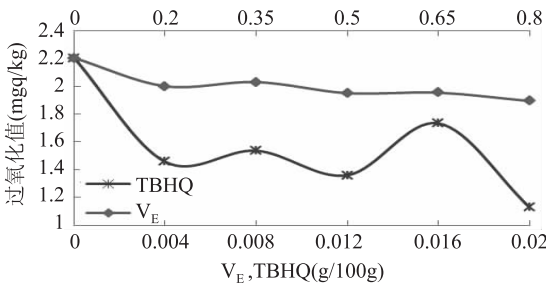


图8 V_E 与 TBHQ 酸价比较

Fig.8 The comparison of AV between V_E and TBHQ

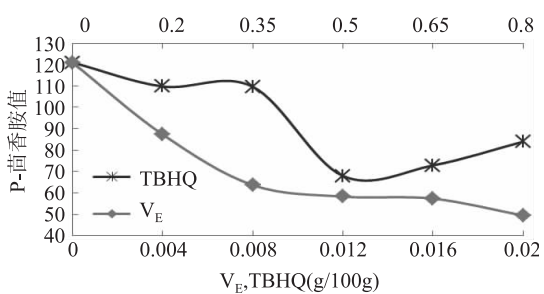


图9 V_E 与 TBHQ P-茴香胺值比较

Fig.9 The comparison of P-AV between V_E and TBHQ

与油样空白对照, V_E 显著降低了煎炸油的劣变,0.8g/100g 的 V_E 抗氧化效果最佳。总体上,抗氧化效果 $V_E > TBHQ$ 。

3 结论

经过以上的比较和讨论得出:三种人工抗氧化剂抗氧化效果次序为:TBHQ > BHT > BHA, TBHQ 的最佳添加量为 0.012g/100g,三种天然抗氧化剂最佳添加量为:0.03g/100g 茶多酚、0.016g/100g 植酸、0.8g/100g V_E 。抗氧化效果次序为: $V_E > TBHQ > 茶$

(下转第 377 页)

2.6 不同浓度 CaCl_2 处理对甜樱桃果实 LOX 活性的影响

脂氧合酶(LOX)广泛存在于植物中,是一种含非血红素铁的蛋白质,专一催化具有顺,顺-1,4-戊二烯结构的多元不饱和脂肪酸的加氧反应,与果蔬细胞脂质的过氧化作用、后熟衰老过程的启动和逆境胁迫、伤诱导、病原侵染信号的产生和识别等关系密切。如图6所示,对照和两种浓度 CaCl_2 处理的 LOX 活性在 0~18d 呈下降趋势,9d 时两种浓度 CaCl_2 处理的 LOX 活性高于对照,18d 时达到最小值,然后开始迅速上升,18~36d 两种浓度 CaCl_2 处理的 LOX 活性低于对照,在 36d 时对照的 LOX 活性为 10g/L CaCl_2 处理的 1.49 倍,为 20g/L CaCl_2 处理的 1.36 倍。这说明 CaCl_2 处理能降低甜樱桃在贮藏过程中的 LOX 活性,良好地保持细胞膜的通透性,从而有利于甜樱桃的贮藏保鲜。

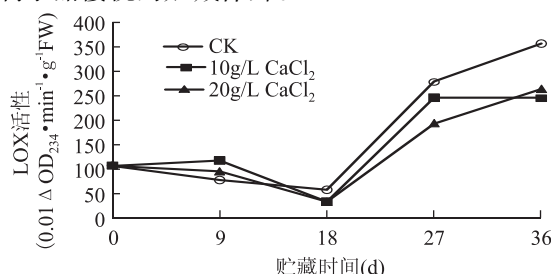


图6 不同浓度 CaCl_2 处理对甜樱桃果实 LOX 活性的影响

Fig.6 Effects of different concentrations of CaCl_2 treatments on LOX activity of sweet cherry

3 结论

本实验通过不同浓度 CaCl_2 的处理,能够有效保持甜樱桃果实的颜色、硬度和可溶性固形物含量,降低 PPO、POD 和 LOX 的活性,并减少 MDA 的产生。说明钙离子能够降低细胞的氧化作用及膜脂过氧化

作用,使膜结构更牢固,维持细胞壁及膜的完整性,减缓膜结构的氧化作用,维持细胞壁和细胞膜的结构与功能。适当浓度的 CaCl_2 处理能有效地延长甜樱桃果实的货架期,保持较好的感官品质与风味,防止腐烂和褐变的发生。 CaCl_2 处理可以应用于甜樱桃果实的贮藏保鲜。

参考文献

- [1] 潘凤荣.甜樱桃栽培技术[J].北方果树,2009(2):36-40.
- [2] 施俊凤,薛梦林,等.甜樱桃采后生理特性与保鲜技术的研究现状与进展[J].保鲜与加工,2009,9(6):7-9.
- [3] 朱向秋,魏建梅,刘长江,等.甜樱桃采后生理及保鲜研究现状[J].河北农业科学,2008,12(3):36-37,41.
- [4] 田密霞,姜爱丽,何煜波,等.采收成熟度与贮藏温度对甜樱桃果实品质的影响[J].食品工业科技,2011(4):348-351.
- [5] 王艳颖,姜爱丽,何煜波,等.高浓度 CO_2 处理对采后甜樱桃果实生理代谢的影响[J].食品工业科技,2011(7):368-370,374.
- [6] Liu F Q, Wang J S. Influence of salicylic acid on antioxidant enzymes in rice leaves[J]. Journal of Agricultural Biotechnology, 2001, 9(4):396-399.
- [7] 张宪政.植物生理实验技术[M].沈阳:辽宁科学技术出版社,1994:161-165.
- [8] Axelrod B. Lipoxigenase from soybeans [J]. Methods in enzymology, 1981(7):443-451.
- [9] Mayer A M, Harel E. Polyphenol oxidases in plants [J]. Phytochemistry, 1979, 18:193-215.
- [10] Gechev T, Willekens H, Montagu M V, et al. Different responses of tobacco antioxidant enzymes to light and chilling stress[J]. Journal of Plant Physiology, 2003, 160:509-515.
- [11] Sals J M. Involvement of oxidative stress in chilling injury in cold stored mandarin fruit[J]. Postharvest Biology & Technology, 1998(13):255-261.

京:中国农业大学,2006.

- [9] Christine M Seppanen, Qinghua Song, A Saari Csallany. The antioxidant functions of tocopherol and tocotrienol homologues in oils, fats and food systems [J]. J Am Oil Chem Soc, 2010, 87: 469-481.
- [10] JuDong Yeo, Min Kyu Jeong, JaeHwan Lee. Application of DPPH absorbance method to monitor the degree of oxidation in thermally-oxidized oil model system with antioxidants [J]. Food Sci Biotechnol, 2010, 19(1):253-256.
- [11] 鲁志成,谷克仁,邓芳. V_E 抗氧化性及其影响因素的分析与探讨[J].中国油脂,2003,28(8):59-62.
- [12] Mingyu Jia, Hyun Jung Kim, David B Min. Effects of soybean oil and oxidized soybean oil on the stability of β -carotene [J]. Food Chemistry, 2007, 103:695-700.
- [13] Fatihanim Mohd Nor, Suhaila Mohamed, Nor Aini Idris, et al. Antioxidative properties of pandanus amaryllifolius leaf extracts in accelerated oxidation and deep frying studies [J]. Food Chemistry, 2008, 110:319-327.
- [14] 郝晓丽.七种抗氧化剂单一抗氧化活性及其协同作用的研究[D].青岛:青岛大学,2002.

(上接第359页)

多酚>植酸。其中茶多酚抑制P-茴香胺值较其他抗氧化剂效果显著,虽然 V_E 抑制酸价效果较弱,但是和TBHQ相比,总体抗氧化效果较强。

参考文献

- [1] 陈锋亮,魏益民,钟耕.大豆油高温煎炸质变过程的研究[J].中国油脂,2006,31(8):19-22.
- [2] 吴雅茹.五种天然抗氧化剂对大豆油氧化的影响[D].北京:中国农业大学,2006.
- [3] GB 2760-2007 食品添加剂使用卫生标准[S].
- [4] Pin-Der Duh, Gow-Chin Yen. Antioxidant efficacy of methanolic extracts of peanut hulls in soybean and peanut oils [J]. JAOCS, 1997, 74:745-748.
- [5] 李阳,钟海雁,等.煎炸用油品质变化及测定方法研究进展[J].食品与机械,2008,24(6):148-151.
- [6] 李家洲. BHT 与 TBHQ 对煎炸油稳定效果的比较研究[J].中国油脂,2006,31(6):70-71.
- [7] 徐金瑞,邓翌凤,列丽坤.几种抗氧化剂协同作用对葵花籽油稳定性的影响[J].中国油脂,2009,34(8):40-42.
- [8] 吴雅茹.五种天然抗氧化剂对大豆油氧化的影响[D].北