

油脂的氧化稳定性与抗氧化剂

王宪青 余善鸣 (哈尔滨商业大学食品工程学院, 哈尔滨 150076)

刘妍妍 (黑龙江八一农垦大学食品学院, 密山 158308)

摘 要 论述了油脂的氧化稳定性与影响因素, 介绍了国内外最新的研究进展, 即油脂的氧化稳定度与脂肪酸组成以及生育酚浓度之间的量化关系。并对几种天然抗氧化剂作了介绍。

关键词 油脂 氧化稳定性 抗氧化剂

前言

油脂作为人们的必须食品 and 食品工业的主要原料之一, 其氧化稳定性直接影响到油脂品质的好坏, 而油脂的品质是与人们的健康和食品的质量息息相关的。近年来, 人们在油脂的氧化稳定性方面作出了不懈的努力, 这包括在油脂本身的稳定性方面的研究和抗氧化剂的研究。不同的油脂具有不同的脂肪酸组成和不同的抗氧化成分, 成为影响油脂稳定性的重要因素。传统的化学合成抗氧化剂如二丁基羟基甲苯 (BHT)、丁基羟基茴香醚 (BHA)、没食子酸丙酯 (PG) 和叔丁基对苯二酚 (TBHQ) 具有显著的抗氧化效果, 并且在油脂中也得到了一定的应用, 然而对于这些化学合成抗氧化剂的安全性却引起了人们严重的关注, 不少国家已明文规定限制使用化学合成的抗氧化剂。所以对天然抗氧化剂的研究与开发已成为当今关注的对象, 一些天然抗氧化剂已经得到广泛的应用。本文对国内外一些新的研究作一综述。

1 油脂的氧化稳定性及测定

油脂氧化稳定度 (Oil Stability Index, OSI) 是表征油脂自动氧化变质的灵敏度, 即油脂抵御自动氧化的能力, 反映了油脂的耐贮性。OSI 可以通过测量油脂的诱导期 (Induction Period) 来获得。油脂的氧化初期是缓慢的, 在这一过程中, 从不饱和脂肪酸的自由基反应开始, 生成油脂氧化的第一级产物—氢过氧化物。诱导期后为氧化期, 在这一阶段, 生成第二级氧化产物—醇类和羰基化合物, 并进一步分解为羧酸, 此时的过氧化值、氧吸收和

挥发性反应物显著增加, 表明油脂开始劣变。此时为测定诱导期的终点。

据 T. A. Isbell 等人报道, OSI 测定时, 将一定温度的热空气通入油样中, 加速甘油酯脂肪酸酯的氧化, 产生挥发性有机酸。空气将挥发性有机酸带入一个导电室, 室内的水将挥发性有机酸溶解, 电离出离子, 从而改变水的导电性, 计算机连续测量导电室的电导率, 当电导率急剧上升时, 表示诱导期的终点的到来, 在此之前的这段时间称为 OSI 时间^[1]。应用此原理, 瑞士 Metrchm 公司研制出了 Rancimat 仪, 用来测量油脂的诱导期, 还用来测量不同抗氧化剂对油脂的抗氧化效果, 省时省力, 准确方便。

除此之外, 测定诱导期的方法还有:

AOM 法: AOM 法是活性氧法 (Active Oxygen Method) 的英文简称, 是美国油脂化学家协会的官方检验方法 (AOM; AOCS Cd12-57)。测定原理是: 将油脂样品不间断地通入 100~150℃ 的空气流, 然后定时测定油脂样品的过氧化值 (POV)。诱导时间 t_i 是油脂样品 POV 小于 100 $\mu\text{eq/kg}$ (例如 75 $\mu\text{eq/kg}$) 和大于 100 $\mu\text{eq/kg}$ (例如 150 $\mu\text{eq/kg}$) 两个实验点之间用插值法计算出来的。AOM 法是测定油脂氧化稳定度的经典方法, 但该方法耗时较长, 且费用昂贵。

挥发物研究法: 即 Volatiles Method。测定原理是用加速氧化的方法使油脂样品氧化, 然后用气液色谱 (GLC) 测定其挥发物含量的变化, 来评价油脂的氧化稳定度。这种方法具有很高的灵敏度和

较短的分析时间。

2 影响油脂稳定性的因素

影响油脂稳定性的因素有油脂的内部因素和外部条件。内部条件主要指油脂的脂肪酸组成，外部条件主要指油脂的贮藏环境。

2.1 油脂的化学组成

2.1.1 脂 肪 酸 组 成 (Fatty Acid composition, FAC)

油脂中的脂肪酸分为饱和脂肪酸 (SFA)、单不饱和脂肪酸 (MUFA) 和多不饱和脂肪酸 (SUFA)。常见的饱和脂肪酸有：软脂酸 (C_{16:0})，硬脂酸 (C_{18:0})，花生酸 (C_{20:0}) 等；单不饱和脂肪酸有：油酸 (C_{18:1})，菜子油酸 (C_{22:1}) 等；多不饱和脂肪酸有：亚油酸 (C_{18:2})，亚麻酸 (C_{18:3}) 和花生四烯酸 (C_{20:4})。

一般的饱和脂肪酸是最稳定的，动物油如猪油中含有大量的 C_{16:0} 与 C_{18:0} 脂肪酸，稳定性较高。油脂的氧化变质是从不饱和脂肪酸的氧化开始的，多不饱和脂肪酸的不稳定性大于单不饱和脂肪酸。T. A. Isbell 发现，结构相似的脂肪酸，Δ5 烯结构的脂肪酸稳定性大于 Δ6、Δ9 和 Δ13 的脂肪酸^[1]。

台湾的 Yan-Hwa Chu 等人在做了大量实验的基础上得出了如下结论：在将几种植物油中的总生育酚含量调到同一水平 1536 ± 30mg/kg，其中含 α-生育酚分别为 800 ± 9 和 700 ± 8mg/kg 的前提下，通过实验发现了 OSI 与 FAC 的定量关系：

$$OSI(h) = 7.5123 + \% C_{16:0} \times (0.2733) + \% C_{18:0} \times (0.0797) + \% C_{18:1} \times (0.0159) + \% C_{18:2} \times (-0.1141) + \% C_{18:3} \times (-0.3962)$$

上式中：%C_{16:0} ——油脂中的 C_{16:0} 百分含量
此量化关系在对大豆油、玉米油、葵花籽油、花生油和芝麻油的实验中，OSI 预测值和实验值的误差小于 10%^[2]。

以上关系式可作为调合油调合模型中一个有效的目标函数。虽然调合油的各原料油中生育酚的含量不同，但是调合后成为一个整体，我们可以不必考虑用上式预测 OSI 值，但可以用“% C_{16:0} × (0.2733) + % C_{18:0} × (0.0797) + % C_{18:1} × (0.0159) + % C_{18:2} × (-0.1141) + % C_{18:3} × (-0.3962) 最大”为目标函数，作为调合油的调合依据。

随着新的科学技术的发展，已出现通过基因工

程、生物工程来改变作物油中脂肪酸组成来提高油脂稳定性的报道：Mounts 和 Wanrner 通过实验室模拟实验得到了三个新的品种，从这三个品种获得的油含亚麻酸分别为 1.7%、1.9% 和 2.5%，与典型的大豆油（含亚麻酸 6.5%）相比较，这些低亚麻酸油在加速储存试验中表现出改善的感观特性和稳定性^[3]。

2.1.2 内源性抗氧化剂

油脂中本身含有一定量的抗氧化剂，成为内源性抗氧化剂。内源性抗氧化剂的种类与含量随植物油的不同而不同。大多数植物油脂中含有不同程度的生育酚：大豆油 87~280mg/100g，葵花籽油 51~74mg/100g，小麦胚芽油 180~520mg/100g。它们对油脂本身起到一定的抗氧化作用。山西特有的翅果树种仁中生育酚含量达 1558mg/100g。翅果油中含 310mg/100g，不仅本身具有较高的稳定性，又可用作抗氧化剂，起到很好的抗氧化效果。对动物试验研究发现，翅果油抗氧化作用优于单纯维生素 E^[4]。

油脂中的磷脂被认为是抗氧化剂的增效剂，它能增强或延长生育酚等抗氧化剂的作用效果。磷脂与金属离子的络合能力也使磷脂具有抗氧化性。但磷脂在植物油中的抗氧化作用容易被人们忽略，油脂中的磷脂含量过高，则会产生美拉德反应，影响油脂的色泽，使烟点降低等。精炼油脂的脱酸工艺可脱去 79%~98% 的磷脂。

H. M. A. Mohamed 等称，芝麻油中不皂化物包含多种抗氧化剂如芝麻酚、固醇、三十碳六烯酸和生育酚，这些抗氧化剂通过协同增效作用而发挥很大的抗氧化活性。从不同颜色的芝麻获得的不皂化物中含的成分也不一样，抗氧化效果也不相同。经过烘烤和未经过烘烤的白芝麻获得的不皂化物中，前者具有更强的抗氧化效果，0.1% 即可发挥抗氧化作用，可用作食品的天然抗氧化剂。

2.2 环境条件

2.2.1 温度

温度是影响油脂氧化稳定性的重要因素。一般的化学反应温度上升 10℃ 其反应速度便会增加一倍，油脂也不例外。高级食用油在 20~60℃ 范围内，温度增加 15℃，氧化速度就提高两倍。

2.2.2 光照

光氧化是油脂氧化作用的组成部分，任何一种光线都可能触发光氧化作用，油脂中的色素会强烈吸收临近的可见光或紫外光，发生光氧化作用。光

氧化作用有两种途径：一是核黄素光敏化产生二烯类基团，然后产生与自动氧化类似的氢过氧化物；二是同赤藓红光敏化，然后起核黄素作用的分子氧与这种吸光的光敏化剂作用，产生与自动氧化作用完全不同结构的氢过氧化物。故油脂一般采取避光保存。

2.2.3 气体成分

空气中的氧和油脂中的溶解氧皆会促进油脂的氧化。油脂中含氧量的安全值因油品及等级的不同而不同，低档油安全值较高，高档油如高级食用油，只含微量的氧也会出现明显的氧化变质，故安全值很低。

若将油脂充氮包装，则会提高其稳定性。

2.2.4 包装材料

对于油脂的稳定性而言，玻璃容器优于塑料制品。据比利时 MS. Tawfik 称，同是塑料制品，对于油脂的稳定性，PVC PET PP PS^[5]。实际应用时应综合考虑油脂的稳定性和成本两方面的因素。

3 天然抗氧化剂

3.1 生育酚 (Tocopherols)

生育酚即维生素 E，被认为是当今发现的食品中最重要的天然抗氧化剂，通过阻止链传递和过氧化物的分解来终止油脂的自动氧化，高浓度的 α -生育酚可以抑制过氧化物的分解，但却可以促进过氧化物的形成^[6]。据 T. A. Isbell 报道：脂肪酸组成相似的油脂，油脂的稳定度与油脂中生育酚总量和油脂碘价的比值呈线性关系^[1]。但 V_E 的浓度也不是越大越好，一般 α -生育酚的农度在 50 ~ 500mg/kg 为宜。

3.2 茶多酚 (Tea Polyphenols) 和茶叶提取物

茶多酚是茶叶提取制得的，主要成分为儿茶素类物质，具有良好的抗氧化能力和多种保健功能。由于它的极性基团酚羟基的存在，易溶于水而不易溶于油脂，限制了它在油脂中的应用。

若能将茶多酚均匀分散在油脂中，便能起到较好的抗氧化作用。解决的方法有两种：一是乳化添加法，即将茶多酚溶液加入添加了特定乳化剂的油脂中，使茶多酚和油脂形成较稳定的茶多酚-油脂乳状液。在 200mg/kg 乳状液中，茶多酚对色拉油的抗氧化能力为 BHA 的两倍。二是化学修饰法，通过化学反应，使茶多酚的酚羟基酰基化，变成油溶性。采用一定的催化手段，用葵酰氯将茶多酚改性，制得的油溶性茶多酚具有与 BHT 相当的对色

拉油的抗氧化活性。

这两种方法目前各有缺点：乳化添加法获得的体系不够稳定，破乳后变成云雾状漂浮物而影响油的澄清透明度；化学修饰法则会不同程度地降低茶多酚抗氧化活性。

另外，用一定方法制得的茶叶提取物也含有多酚类抗氧化剂。加拿大 Udaya N. Wanasundara 等人用乙醇提取绿茶，获得的提取物具有对大豆油和猪油的促氧化性，推断是叶绿素成分的氧化催化作用引起的，在去除叶绿素后发现提取物具有比生育酚和 BHA、BHT 高的抗氧化活性^[7]。

3.3 其他天然抗氧化剂

委内瑞拉学者 C. Armomdo 等人对葡萄籽柚抽提物用作油脂抗氧化剂进行了评估。葡萄籽柚抽提物含有生育酚、抗坏血酸、柠檬酸等。发现常温下有抗氧化作用。柠檬酸作为金属螯合剂起到增效作用，从而改善油脂的稳定性，但该抽提物不适合高温煎炸的场合，因为在高温下，抽提物分子会发生屏障作用而失去抗氧化功能甚至起助氧化剂的作用^[8]。

海南四大南药之一的益智经提取挥发油后的渣及益智茎、叶的提取物对猪油均具有较强的抗氧化活性^[9]。何文珊等人研究了不同方法提取的姜油对油脂具有抗氧化活性，研究表明：姜油对鱼油、大豆油、猪油和棕榈油的抗氧化效果均优于生育酚^[10]。

随着新技术的发展，对油脂氧化稳定性的研究也将会更加深入，这包括两个方面：一是对于油脂本身的化学组成与稳定性关系方面的更本质的研究；二是新型天然抗氧化剂的大量研究和开发。相信这会改善油脂的稳定性、提高油脂品质、满足消费者需要带来巨大的影响。

参考文献

- 1 Isbell T A. Oxidative stability index of vegetable oils in binary mixture with meadowfoam oil. Industrial crops and products. 1999 (9): 115 - 123
- 2 Yan - Hwa Chu. A study on vegetable oil blends. Food Chemistry. 1998, 62 (2): 191 - 195
- 3 Mounts T L and Warner K. INFORM, 1992, 3 (4): 493
- 4 黄玲等. 翅果油抗氧化作用的研究. 卫生研究, 2002, 31 (3): 172 - 174 (下转第 47 页)

将萝卜块加入，烧至汁浓肉粘即成。

特点：彩色金红，鸵肉醇香扑鼻，咸鲜粘浓，味极可口。

5 贵妃鸵肉

原料：鸵肉、红绿椒片、菠萝片、蕃茄酱、中国红葡萄酒、玉米粉、盐、糖、水淀粉。

制作：①将鸵肉切厚片，用水漂洗使其颜色变浅后上浆用玉米粉水油调成水粉糊。

②炒勺上火，放入油烧热后，将浆好的鸵肉片挂上粉糊逐片下锅炸，定型后，改用微火炸，炸酥后再改用大火将外面炸脆成金黄色捞出。

③炒勺放入少许底油，放入蕃茄酱煨出红油，并炒出香味，下入中国红葡萄酒、盐、糖，加入红绿椒片、菠萝片，淋入水淀粉勾芡，再倒入炸好的鸵肉颠匀后盛盘即可。

特点：色亮，酥脆，甜咸适度，有浓郁的葡萄酒香。

6 干煸鸵鸟

原料：精鸵肉、芹菜、油、豆瓣酱、辣椒面、姜、酱油、味精、醋、糖少许。

制作：①鸵肉切 2 毫米粗，抽去筋，切成四厘米半长的段，姜切成细丝。

②锅烧热注入 3 两花生油，油沸时下入鸵鸟丝，用手勺推动煸炒，待水分快干时，加进姜丝、豆瓣酱、辣椒面继续煸炒，等豆瓣酱炒酥，油变红时，加入绍酒、芹菜、酱油、味精、翻炒几下，淋入几滴醋，翻匀，撒上花椒面即可。

特点：麻，辣，干香。

7 天府烧鸵筋

原料：鸵筋 500 克、火腿肥漂 50 克、豆芽 100 克。

调料：郫县豆瓣 100 克、醪糟汁 100 克、川盐 5 克、料酒 50 克、姜末 30 克、蒜末 30 克、葱末 20 克、醋 2 克、白糖 3 克、味精 3 克、鲜汤 700 克、熟菜油 1000 克。

切配：鸵筋切成等长的节，火腿肥膘切成绿豆大的粒，郫县豆瓣剁细。

烹制：炒锅置旺火上，下油 50 克，放入火腿粒炒至酥香，铲入盘内。锅内再下 100 克油，用中火将郫县豆瓣炒至油呈红色，香味溢出。加入鲜汤烧沸出味，捞出豆瓣渣不用。放入鸵筋和炒酥的火腿粒、姜末、蒜末、醪糟汁和白糖，将锅移到小火上慢烧至鸵筋熟时，加入味精和醋，把锅提起轻轻转动，使其不巴锅，至亮油不见汁时，撒入葱花推匀，起锅装盘（用清炒豆芽垫底）即成。

8 铁板串烧鸵肉

原料：鸵鸟肉 400 克，消毒竹签 12 根。

制法：鸵鸟肉改成方小丁，蘸鸡蛋清豆粉下油锅滑熟，用竹签串好，锅中放油，勾鱼香汁，收浓加香油盛入碗内，将串好的鸵肉串置于烧至高温的铁板内，上席后将鱼香汁淋于鸵串上即成。

特点：色泽红亮，鱼香味浓，汁与铁板高温接触产生的气泡响声和扑鼻的香味使人食欲大增。

(上接第 20 页)

5 Tawfik MS. Interaction of packing materials and vegetable oils : oil stability. Food Chemistry, 1999, (64): 451-459

6 Edwin N Frankel. Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality. Food Chemistry, 1996, 57 (1): 51-55

7 Udaya N Wanasundara. Antioxidant and pro-oxidant activity of green tea extracts in marine oils. Food Chemistry. 1998, 63 (3): 335-342

8 Armando C. Antioxidant activity of grapefruit seed exstract on vegetable oils. Journal of Science of Food and Agriculture, 1998, (77): 463-467

9 易美华. 益智提取物对油脂抗氧化作用的研究. 海南大学学报 (自然科学版), 2003. 20 (1): 28-32

10 何文珊等. 姜油的提取及其对油脂抗氧化活性的研究. 中国油脂, 1999, 24 (1): 42-44

Stability of Oxygenation and Antioxidant of Oil

Wang Xianqing

ABSTRACT The oil oxygenation stability and influential factors and the latest discovery in such field throughout the world are briefed. In addition, the quantitative relation of oil stability index, fatty acid composition as well as tocopherol are described. Some natural antioxidants are introduced at last.

KEY WORD OSI; antioxidant