



菜籽多酚在猪油中的抗氧化作用

严奉伟, 秦霞, 高梦祥, 江洪波, 张欣, 李真顺

(长江大学生命科学学院, 湖北荆州 434025)

摘要:将猪油在 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ 下贮藏, 在高温下煎炸, 测定猪油的过氧化值, 对猪油进行感官评定, 研究菜籽多酚对猪油在贮藏与煎炸过程中的抗氧化作用。结果表明: 菜籽多酚在猪油贮藏与煎炸过程中均具有抗氧化作用。菜籽多酚在猪油 60°C 贮藏中的最佳添加量为 0.05%, 在温度低于 250°C 下煎炸时的最佳添加量为 0.01%。菜籽多酚与柠檬酸在猪油抗氧化中具有协同增效作用, 0.1% 菜籽多酚与 2% 柠檬酸联合应用的效果优于 BHA、HAT、PG, 可以取代合成抗氧化剂。

关键词: 菜籽多酚, 猪油, 贮藏, 煎炸, 抗氧化

Antioxidant effect of polyphenols from rapeseed on lard

YAN Feng-wei, QIN Xia, GAO Meng-xiang, JIANG Hong-bo, ZHANG Xin, LI Zhen-shun

(College of Life Sciences, Yangtze University, Jingzhou 434025, China)

Abstract: Antioxidant effects of polyphenols from rapeseed (RSPP) on lard were studied by measured the peroxide value (POV) and sense organ evaluates of lard stored at $60 \pm 2^\circ\text{C}$ and deep fried at high temperature. The results showed that RSPP was of antioxidant effects on lard in store and deep-fried process, and the best adding concentration of RSPP to lard stored at 60°C was 0.05%, and 0.01% to lard deep fried at temperature lower than 250°C . There were synergistic effects on antioxidation when RSPP and citric acid (CA) were used together, and the antioxidant effect of 0.1% RSPP plus 2% CA was better than the effects of BHA and HAT and PG, RSPP plus CA could replace synthesise oxidation inhibitor.

Key words: polyphenols from rapeseed (RSPP); lard; store; deep fry; antioxidative

中图分类号: TS221

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2008)012-0094-04

油脂在贮藏与加工过程中易发生氧化, 在实际工作中采用抗氧化剂阻止油脂氧化的发生^[1]。目前使用的抗氧化剂主要是人工合成产品, 但合成抗氧化剂的安全问题越来越受到怀疑^[2], 寻找天然抗氧化剂以替代合成抗氧化剂是目前研究的热点^[3]。菜籽多酚存在于菜籽粕中, 利用菜籽蛋白必须提取出菜籽多酚并将其开发利用。将菜籽多酚开发成食品抗氧化剂是菜籽多酚的重要开发利用方向之一^[4]。本文探讨菜籽多酚对猪油在贮藏及煎炸过程中的抗氧化作用。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

猪油 市售猪板油温火熬制而成; 菜籽多酚以华杂 4 号冷榨粕为原料, 按文献[5]的方法提取, 旋转蒸发器在低于 40°C 脱除有机溶剂后, 再按文献[6]的方法用大孔树脂初步纯化, 脱除有机溶剂后,

冷冻干燥, 0°C 避光保存; 小麦面粉 市购; 三氯甲烷、冰乙酸、乙醚、乙醇、碘化钾、氢氧化钾、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、柠檬酸 (CA) 等试剂 为国产分析纯; 淀粉指示剂、 V_c 、单甘酯、蔗糖酯、卵磷脂, 吐温-80、丁基羟基茴香醚 (BHA)、二丁基羟甲苯 (BHT)、没食子酸丙酯 (PG) 等 为食用级。

pHS-3C 型精密 PH 计 上海精密科学仪器有限公司; 101A-1 型干燥箱 中国上海市实验仪器总厂; PL 303 型电子分析天平 梅特勒-托利多仪器科学有限公司; 国华牌 SHZ-82 恒温振荡器, Beckman JA21-M1 高速冷冻离心机, LGJ1.5 冷冻干燥机。

1.2 过氧化值 (POV) 与酸价 (AV) 的测定方法^[7,8]

过氧化值按照 GB/T5538—2005 方法^[7]测定, 酸价按照 GB/T5530—2005 方法^[8]测定。平行测定 3 次, 取平均值。

1.3 猪油品质的感官评定

由同一组人员完成。在烘箱内取出样品, 立即揭开瓶口保鲜膜, 嗅闻酸败味。油脂色泽以目测确定, 冒烟点以目测加温度计确定, 流动性以油脂在平板上的流散性比较确定。

1.4 菜籽多酚加入猪油的乳化方法

在干燥的 100mL 烧瓶中称取 50.000g 猪油 (80°C), 将菜籽多酚溶解在 0.50mL 蒸馏水中, 与猪

收稿日期: 2008-04-09

作者简介: 严奉伟 (1966-), 男, 教授, 博士, 主要从事农产品贮藏加工方面的教学与科研工作。

基金项目: 湖北省教育厅重点科研项目 (D200712007); 长江大学科研创新基金 (39210144)。

表1 60℃恒温贮藏猪油的POV值(meq/kg)

抗氧化剂	恒温贮藏时间(d)					
	5	10	15	20	25	30
0	2.86	5.13	11.62	19.70	62.66	141.68
0.005	1.59	2.15	4.29	8.06	18.91	69.19
0.01	1.33	2.08	3.97	7.01	17.24	66.85
0.05	1.16	1.49	3.37	7.86	15.57	63.04
0.1	1.74	2.69	4.37	8.13	20.28	72.61
0.15	2.08	3.87	6.94	12.56	37.12	99.91
0.2	2.16	3.92	7.03	12.81	38.94	108.86
0.1% 菜籽多酚 + 2% CA	0.91	1.08	2.74	6.93	13.51	54.16
0.2% BHA	1.01	1.18	2.98	7.11	14.78	58.98
0.2% BHT	1.07	1.43	3.15	7.58	15.34	61.07
0.1% PG	1.25	2.04	3.47	9.24	19.81	72.43

表2 60℃恒温贮藏猪油的AV值(mgKOH/g)

抗氧化剂	恒温贮藏时间(d)					
	5	10	15	20	25	30
0	0.72	0.74	0.71	0.77	0.88	0.94
0.005	0.005	0.70	0.88	0.88	0.85	0.93
0.01	0.79	0.82	0.87	0.82	0.84	0.92
0.05	0.76	0.82	0.82	0.83	0.85	0.92
0.10	0.77	0.81	0.83	0.85	0.86	0.91
0.15	0.77	0.87	0.81	0.86	0.86	0.91
0.2	0.68	0.73	0.79	0.87	0.86	0.97
0.1% 菜籽多酚 + 2% CA	0.75	0.80	0.89	0.85	0.85	0.95
0.2% BHA	0.71	0.85	0.84	0.89	0.81	0.90
0.2% BHT	0.76	0.85	0.88	0.86	0.89	0.96
0.1% PG	0.74	0.88	0.97	0.91	0.91	0.98

油混合,加入0.6%乳化剂,于80℃下用恒温振荡器振荡至油、水成均一乳状液,立即在10000×g离心力下离心,判断乳状液的稳定性(按Stochs公式计算,离心26min的稳定性与在室温静置180d的稳定性相当)。抗氧化剂及乳化剂的加入量以它们占猪油的质量分数计。实验结果表明,卵磷脂比单甘酯与吐温-80的乳化效果好,实验中选用卵磷脂作为乳化剂。

1.5 菜籽多酚对猪油贮藏期的抗氧化效果

采用Schaal烘箱法。按1.4的方法取样并乳化,乳化后测定猪油的POV值与AV值,作为第0d的结果。然后以保鲜膜封口,置于60±2℃恒温箱中,每隔5d取样测定POV值与AV值,定期调换各瓶猪油在恒温箱中的位置。对照样品中加入等量乳化剂与蒸馏水,但不加抗氧化剂。

1.6 菜籽多酚在猪油煎炸面胚过程中的抗氧化效果

称取小麦面粉200g,加适量水混合均匀,揉成面团,切分成形状相等的面胚,每块质量均为3g。将猪油预热并稳定在规定的煎炸温度,放入面胚油炸,每批面胚油炸约40s,面胚变黄时从油中捞出,加入新一批面胚继续油炸。

1.6.1 煎炸时间相同,菜籽多酚在各煎炸温度下的抗氧化效果 从100~360℃设置6个煎炸温度,菜籽多酚在0.005%~0.2%间取7个添加浓度。猪油煎炸面胚总的时间为5min,冷却、离心除杂后测定POV值与AV值。

1.6.2 添加量与煎炸温度固定,菜籽多酚对猪油煎炸不同时间后的抗氧化效果 按1.6.1确定的菜籽多酚

最佳添加量0.01%添加入猪油,以190±10℃油炸面胚,每隔5min取样,冷却,离心除杂后测定POV值与AV值。

2 结果与分析

2.1 菜籽多酚对猪油恒温贮藏的抗氧化效果

同一批猪油按相同方法乳化,60℃下贮藏一定时间后,测得各样品猪油的过氧化值(POV值),结果见表1。

由表1可见,添加0.05%菜籽多酚的猪油在各相同时间点下的POV值都比其它单纯只添加菜籽多酚及对照样品低,表明菜籽多酚在猪油中的抗氧化效果并不是随菜籽多酚添加浓度的提高而提高,添加0.05%菜籽多酚在猪油中可达到最大抗氧化效果。0.05%菜籽多酚在猪油中的抗氧化效果强于0.1%PG,低于0.2%BHA与0.2%BHT。但0.1%菜籽多酚+2%CA在猪油中的抗氧化效果强于0.2%BHA与0.2%BHT,这可能是菜籽多酚与CA在发挥抗氧化作用时具有协同增效作用。从POV值看,以0.1%菜籽多酚+2%CA可替代人工合成抗氧化剂。同时测得各猪油样品的酸价(AV值),结果见表2。

由表2可见,各种处理猪油的酸价随贮藏时间变化没有规律,各种处理及不同贮藏时间测定的猪油酸价差别也不大。说明抗氧化剂的添加方式对猪油酸价不造成显著影响,或者酸价不适合用来评价抗氧化剂对猪油的抗氧化效果,故在后续实验中不再测定酸价。酸价不适合评价抗氧化效果的原因可能是:猪油在贮藏过程中除发生氧化反应外,还发生

表4 猪油煎炸5min后的POV值(meq/kg油)

菜籽多酚浓度(%)	煎炸温度(°C)					
	100	150	200	250	300	360
0	4.97	8.09	8.11	5.69	3.87	3.55
0.005	4.51	6.37	6.94	5.70	4.57	4.64
0.01	4.02	4.96	4.81	5.72	6.94	7.03
0.05	4.12	5.01	4.93	5.68	7.21	7.71
0.1	4.45	5.37	7.16	5.70	7.48	7.93
0.15	4.57	5.49	7.35	5.72	7.64	8.18
0.2	4.38	7.64	7.92	5.80	7.98	8.34

表5 煎炸面胚5min后猪油的感官评定结果

温度(°C)	感官评定指标	猪油中添加菜籽多酚的浓度(%)						
		0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.15	0.2
100	冒烟情况	无	无	无	无	无	无	无
	流动性	好	好	好	好	好	好	好
	颜色	微黄	微黄	微黄	微黄	无	微黄	亮黄
150	冒烟情况	无	无	无	无	无	无	无
	流动性	好	好	好	好	好	好	好
	颜色	亮黄	亮黄	微黄	微黄	微黄	亮黄	黄
200	冒烟情况	无	无	无	无	无	无	冒烟
	流动性	好	好	好	好	好	好	一般
	颜色	亮黄	黄	黄	黄	黄	黄	深黄
250	冒烟情况	微烟	微烟	无	无	无	微烟	微烟
	流动性	好	好	好	好	好	好	一般
	颜色	黄	黄	黄	黄	亮黄	深黄	深黄
300	冒烟情况	微烟	微烟	微烟	微烟	微烟	较多烟	浓烟
	流动性	一般	一般	好	好	好	一般	差
	颜色	深黄	深黄	黄	黄	深黄	黄褐色	黄褐色
360	冒烟情况	浓烟	浓烟	浓烟	浓烟	浓烟	浓烟	浓烟
	流动性	较差	较差	一般	较差	较差	差	很差
	颜色	黄褐色	棕黄色	棕色	黑色	黑色	黑色	黑色

多种影响猪油酸价的化学反应,且这些反应影响酸价的方向并不一样,如水解反应升高酸价,酯化反应降低酸价,致使各处理猪油的酸价在不同贮藏时间升高或降低,显示不出差别。

猪油恒温贮藏期间,各处理最早出现明显酸败味的结果见表3。

表3 60℃恒温贮藏猪油出现明显酸败味的最早贮藏时间

抗氧化剂添加	时间(d)	抗氧化剂添加	时间(d)
0	8	0.2% 菜籽多酚	11
0.005% 菜籽多酚	20	0.1% 菜籽多酚+2% CA	30
0.01% 菜籽多酚	23	0.2% BHA	29
0.05% 菜籽多酚	25	0.2% BHT	26
0.10% 菜籽多酚	19	0.1% PG	19
0.15% 菜籽多酚	15		

出现酸败味时间越早,则猪油氧化越快,抗氧化剂的抗氧化效果越差。以此评价添加各种抗氧化剂的效果,与表1中以POV值评价的效果一致。

2.2 菜籽多酚对猪油在煎炸过程中的抗氧化作用

2.2.1 菜籽多酚对猪油不同温度煎炸后POV值的影响 猪油在不同温度下煎炸面胚5min后,测定各种猪油POV值的结果,见表4。

表4表明:温度低于250℃前,添加各种浓度菜籽多酚的猪油,煎炸面胚5min后猪油的POV值均低于对照组,说明菜籽多酚在猪油煎炸过程中具有抗

氧化作用。比较各样品在100、150、200℃下的POV值可知,添加0.01%菜籽多酚的猪油POV值都是最低的,添加0.05%菜籽多酚的猪油POV值与其非常接近,添加其它浓度菜籽多酚的POV值与此两种添加浓度有较大差别,说明在防止猪油煎炸氧化过程中,菜籽多酚添加浓度以0.01%~0.05%较好,这与60℃恒温贮藏的结果略有差别,原因可能是猪油在不同温度下氧化与抗氧化规律略有差别。

250℃以上温度添加菜籽多酚不降低煎炸后猪油的POV值,因为过氧化物只是油脂氧化的初期产物,过氧化物在高温下极不稳定,会发生分解、聚合等反应,加之油炸过程产生的水蒸气将油中挥发性氧化产品带出,致使在此情况下POV值已不能准确地反映猪油的氧化程度。这从对照组的POV值在250℃后随煎炸温度升高POV值反而降低可以得到验证。另一方面,温度超过200℃后,菜籽多酚可能在极短时间内已氧化,起不到抗氧化的作用。

煎炸后的各组猪油感官评定结果见表5。由表5可知:当温度不超过250℃时,在冒烟情况、流动性、煎炸后的颜色上以添加0.01%和0.05%菜籽多酚的猪油为好,其次为添加0.005%,添加其它浓度菜籽多酚的猪油相对较差,与表4的结果相吻合。结合表4,确定防止猪油在煎炸过程中氧化的菜籽多酚最

(下转第100页)

就达到了 94.5% ; S-LCTS 的清除活性明显高于 S-CTS, 浓度在 500mg/mL 时, 清除率几近 90% , 当浓度继续增大到 1000mg/mL 时, 清除率可达 91.9% , 接近 V_c ; S-CTS 虽然也显示出对 DPPH · 的清除活性, 但在 31.2~1000mg/mL 的浓度范围内, 最高清除率仅达 60.8% , 清除效果不理想。

由以上实验可知, 低分子量磺化壳聚糖和磺化壳聚糖对超氧自由基、 H_2O_2 和 DPPH · 都具有一定的清除能力。但二者相比, 低分子量磺化壳聚糖的清除效果明显优于磺化壳聚糖, 增大浓度, 清除效果增强, 在所考察的浓度范围内最高清除率接近 V_c 。

参考文献:

- [1] 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 3. 5.
- [2] 宋献周, 沈月新. 不同分子量 α -壳聚糖的抑菌作用[J]. 上海水产大学学报, 2002, 6(2): 138~142.
- [3] 王丽, 汪勤, 王爱勤. 低分子量 N-羧丁酰壳聚糖的合成以其吸湿保湿性[J]. 应用化学, 2005, 22(6): 78~82.
- [4] A B Vishu Kumara, M C Varadarajb, R G Lalithac, et al. Low molecular weight chitosans: preparation with the aid of papain and characterization [J]. Biochimica et Biophysica Acta, 2004 (1670): 137~146.
- [5] Kwon T Hwang, Jun T Kim, et al. Properties of Chitosan-Based Biopolymer Films with Various Degree of Deacetylation and

- Molecular Weights [J]. Journal of Applied Science, 2003 (89): 3476.
- [6] Nishimura IS, Tokura S. Preparation and antithrombogenic activity of heparinoid from 6-O-(carboxylmethyl) chitin [J]. Int J Biol Macromol, 1987(9): 225.
- [7] Rong Xing, Song Liu, Huahua Yu, Quanbin Zhang, et al. Preparation of low-molecular-weight and high-sulfate-content chitosans under microwave radiation and their potential antioxidant activity in vitro [J]. Carbohydrate Reserch, 2004, 339: 2515~2519.
- [8] Hsia-Yin Lin, Cheng-Chun Chou. Antioxidative activities of water-soluble disaccharide chitosan derivatives [J]. Food Reserch International, 2004, 37: 883~889.
- [9] 孙长华, 王静. 低分子量壳聚糖制备与应用 [J]. 粮食与油脂, 2004(1): 56~60.
- [10] Jonas Nordberg, Elias S J Arner. Reactive oxygen species, antioxidants, and the mammalian thioredoxin system [J]. Free radical biology & medicine, 2001, 31(11): 1287~1312.
- [11] Roberto Morelli, Samantha Russo-Volpe, Novella Bruno, et al. Fenton-dependent damage to carbohydrates: free radical scavenging activity of some simple sugars [J]. Agriculture and food chemistry, 2003, 51: 7418~7425.
- [12] 凌关庭. 抗氧化食品与健康 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 5. 344~345.

(上接第 96 页)

适添加量为 0.01%。

2.2.2 菜籽多酚对煎炸不同时间猪油的 POV 值的影响 添加 0.01% 菜籽多酚与不加菜籽多酚的对照组猪油, 在 $190 \pm 10^\circ\text{C}$ 下煎炸面胚一定时间后测定 POV 值, 结果见表 6。

表 6 猪油在 $190 \pm 10^\circ\text{C}$ 下煎炸面胚后的

煎炸时间 (min)	POV 值 (meq/kg)					
	5	10	15	20	25	30
0% 菜籽多酚	11.17	14.76	19.18	15.36	14.58	12.04
0.01% 菜籽多酚	7.35	8.51	17.36	19.54	22.31	26.37

由表 6 可知, 煎炸过程中对照组油样的 POV 值经历了先上升再下降的过程, 而加入 0.01% 菜籽多酚的猪油, POV 值一直呈缓慢上升趋势。说明对照组的过氧化物在 15~20min 间, 分解、聚合的过氧化物已多于生成的过氧化物, 而加菜籽多酚的猪油在 30min 煎炸时间内, 生成的过氧化物均多于分解、聚合的过氧化物。煎炸 15min 以内, 加菜籽多酚猪油的 POV 值低于未加菜籽多酚的猪油, 表明菜籽多酚对猪油具有抗氧化作用。

3 结论

根据以上实验结果, 可得出以下结论: 菜籽多酚对猪油在 60°C 恒温贮藏可起到抗氧化作用, 抗氧化效果并不是菜籽多酚添加量越高越好, 在猪油中菜籽多酚抗氧化的最佳添加量为 0.05% ; 0.05% 菜籽多酚在猪油中的抗氧化效果优于 0.1% PG, 低于 0.2%

BHA 与 0.2% BHT; 柠檬酸与菜籽多酚在猪油抗氧化中具有协同增效作用, 0.1% 菜籽多酚 + 2% CA 在猪油中的抗氧化效果强于 0.2% BHA 与 0.2% BHT, 即联合应用菜籽多酚与柠檬酸可替代合成抗氧化剂; 在温度低于 250°C 时, 菜籽多酚可在猪油煎炸过程中起到抗氧化作用, 菜籽多酚的最适添加量为 0.01%。

参考文献:

- [1] 陈文学, 朱晓燕, 胡月英, 等. 胡椒油树脂对食用油脂抗氧化作用研究 [J]. 食品工业科技, 2008, 29(2): 137~140.
- [2] Zdunczyka Z, Frejzagela S, Wroblewskaa M, et al. Biological activity of polyphenol extracts from different plant sources [J]. Food Research International, 2002, 35: 183~186.
- [3] Tonu P, Regina P, Piret R, et al. Inhibition of lipid oxidation and dynamics of polyphenol content in mechanically deboned meat supplemented with sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) berry residues [J]. Food Chemistry, 2008(107): 714~721.
- [4] 严奉伟, 邓明, 朱建飞. 菜籽粕综合利用 [J]. 粮食与油脂, 2005, 12(9): 6~8.
- [5] 严奉伟, 吴谋成, 江洪, 等. 菜籽粕综合提取工艺研究 [J]. 农业工程学报, 2004, 20(2): 209~212.
- [6] 严奉伟, 吴谋成, 吴季勤, 等. 大孔树脂初步纯化菜籽多酚 [J]. 中国粮油学报, 2005, 20(2): 53~55.
- [7] GB/T5538—2005, 动植物油脂-过氧化值测定 [S].
- [8] GB/T5530—2003, 动植物油脂-酸值和酸度测定 [S].