

天然抗氧化剂的增效作用及其对花生油抗氧化效果研究

黄克¹, 崔春¹, 赵谋明¹, 马浩²

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640) (2. 东莞徐福记食品有限公司, 广东东莞 523118)

摘要: 对迷迭香提取物、茶多酚、植酸、VE、抗坏血酸棕榈酸酯在花生油中的抗氧化性能和五种天然抗氧化剂相互之间的增效作用进行了研究。通过 Rancimat 法测定了添加各种抗氧化剂的花生油的诱导时间, 根据正交实验结果, 各种天然抗氧化剂在组分中的主次因素为迷迭香提取物>茶多酚>植酸>抗坏血酸棕榈酸酯, 优化得出天然抗氧化剂的复配配方为迷迭香提取物 0.07%、茶多酚 0.03%、植酸 0.02%、抗坏血酸棕榈酸酯 0.02%。此配方对花生油的抗氧化能力优于 TBHQ。

关键词: 天然抗氧化剂; 花生油; 抗氧化性

文章编号: 1673-9078(2012)9-1139-1141

Study on Synergies of Natural Antioxidants and their Antioxidation Functions on Peanut Oil

HUANG Ke¹, CUI Chun¹, ZHAO Mou-ming¹, MA Hao²

(1. College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Dongguan Hsu Chi Food Co., Ltd, Dongguan 523118, China)

Abstract: Rosmarinus officinalis extract, tea polyphenol, phytic acid, ascorbyl palmitate and vitamin E were selected to prepare natural antioxidant compound for peanut oil due to their antioxidant capacities. The induction time of peanut oil added various antioxidant was tested by Rancimat method. According to the range analysis of orthogonal test design results, the contributions of 4 natural antioxidants to antioxidation were ranked in turn as : Rosmarinus officinalis extract>tea polyphenol>phytic acid>ascorbyl palmitate, and the optimum formula of the natural antioxidant compound was as follows: Rosmarinus officinalis extract 0.07%, tea polyphenol 0.03%, phytic acid 0.02% and ascorbyl palmitate 0.02%. The antioxidant capacity of this compound was higher than that of TBHQ.

Key words: natural antioxidant; peanut oil; antioxidant capacity

防止油脂氧化酸败, 最有效的方法便是添加抗氧化剂。人工合成的抗氧化剂虽然作用效果显著, 但其安全性却一直是公众担心的问题。M. Waldrop 等曾对人工合成的 TBHQ、BHT、BHA 进行高剂量的动物实验, 研究表明, TBHQ、BHT、BHA 会引起明显的肝肿大。因此, 美国、日本和许多欧洲国家相继对人工合成抗氧化剂的使用进行了限制。

天然抗氧化剂和人工合成抗氧化剂相比, 具有天然、高效、低毒等优点, 因此, 开发应用天然抗氧化剂已经成为当今食品添加剂研究领域中的热点之一。研究发现, 多种抗氧化剂混合使用, 其效果往往要大

于使用同一剂量的单一抗氧化剂的效果^[1,2]。即抗氧化成分之间常具有抗氧化协同增效作用, 且协同增效作用受抗氧化剂浓度、作用底物等条件的影响。因此研究抗氧化剂之间的协同增效作用, 寻找高效、低毒的复配天然抗氧化剂对于高效利用抗氧化剂具有重要意义。本文通过 Rancimat 法, 对国标允许在油脂中添加的五种天然抗氧化剂进行了研究, 以期找到一个抗氧化效果好的天然抗氧化剂复配配方, 旨在为天然抗氧化剂的筛选、复配提供一定的理论借鉴。

1 材料与方法

1.1 原料试剂

迷迭香提取物: 鼠尾草酸70%, 海南舒普生物科技有限公司; 茶多酚: 儿茶素含量95%, 江西绿康天然产物有限责任公司; 维生素E纯度50%, 郑州荔诺生物科技有限公司; 植酸纯度70%, 山东莱阳万基威生物工程

收稿日期: 2012-05-02

基金项目: 粤港关键领域重点突破项目(2009A020700005、2009A020700002、2010A020104003)

作者简介: 黄克(1985-), 男, 硕士研究生

通讯作者: 崔春, 副教授

有限公司；抗坏血酸棕榈酸酯、TBHQ，广东广益食品添加剂实业有限公司。

孖宝纯正花生油毛油，未添加任何抗氧化剂，广东省肇庆市孖宝花生油制品厂，生产工艺：压榨，质量等级：二级。

1.2 仪器设备

743 油脂氧化稳定测试仪：瑞士Metrohm 公司生产；分析电子天平；超声波清洗仪

1.3 实验原理和方法

Rancimat 法基本原理是基于向一定温度下油样中通入一定流量空气，使油样加速氧化，将氧化产生的挥发性小分子如醛、酮、酸等导入装有蒸馏水瓶中，记录瓶中水的电导率变化情况，并求出诱导时间；诱导时间越长，表明油样抗氧化稳定性越强，食用油样品一般称取 3.00 g 左右进行检测。在对五种天然抗氧化剂进行单因素实验后，采用四因素四水平正交实验对不同组合的复配天然抗氧化剂对花生油抗氧化稳定性的影响进行测定，并筛选出最优组合。各天然抗氧化剂的最大添加量均参考 GB 2760-2007。

1.3.1 天然抗氧化剂花生油的配制

精确称取天然抗氧化剂样品，溶于一定量的无水乙醇中，加入花生油后，常温下超声 1 min 加速溶解混匀。样品待用。

1.3.2 花生油样品氧化稳定性测定

准确称取 3 g 样品油于样品管中，设定油脂氧化稳定性测试仪的条件为 120 °C，空气流量 10 L/h，测定诱导时间。

2 结果与讨论

2.1 单体天然抗氧化剂的抗氧化效果测定

以不添加任何抗氧化剂的空白花生油作对照，通过 Rancimat 法分别测定五种天然抗氧化剂对花生油抗氧化稳定性的影响，所得诱导时间结果如表 1 所示。

表 1 单体天然抗氧化剂的抗氧化效果

Table 1 Antioxidant capability of single natural antioxidants

抗氧化剂	添加量/%	诱导时间/h
迷迭香提取物	0.07	10.53
茶多酚	0.04	8.47
植酸	0.02	3.95
VE	0.04	3.89
抗坏血酸棕榈酸酯	0.02	5.31
空白花生油	0.00	3.87

通过本实验的结果可以看出，迷迭香提取物^[3]、茶多酚和抗坏血酸棕榈酸酯^[4]对花生油有较强的抗氧化作用，而植酸和VE在同等的检测条件下没有表现出

明显的抗氧化效果。五种天然抗氧化剂的抗氧化机理主要有以下三种：一是通过抗氧化剂的还原作用，降低食品体系中的氧含量；二是俘获链反应的自由基来干扰链的增殖^[5]，阻止氧化过程进一步进行；三是将能催化及引起氧化反应的物质封闭，如植酸络合能催化氧化反应的金属离子^[6]。

2.2 复配天然抗氧化剂的筛选分析

多组分抗氧化剂的体系中，抗氧化剂之间具有做协同作用^[7]。迷迭香提取物、茶多酚、抗坏血酸棕榈酸酯、植酸、VE 这五种天然抗氧化剂均具有一定的抗氧化效果，而两种以上的抗氧化剂复配使用有时也能起到协同的作用，为此进行各种天然抗氧化剂复配组合的筛选试验，组分筛选见表 2。

表 2 复合天然抗氧化剂组分的筛选

Table 2 Compound scheme of 5 natural antioxidants

抗氧化剂	组合						
	1	2	3	4	5	6	7
迷迭香提取物 0.07%	△	△	△	△	△	×	×
茶多酚 0.04%	△	△	△	△	×	△	×
抗坏血酸棕榈酸酯 0.02%	△	△	△	×	△	△	×
植酸 0.02%	△	△	×	△	△	△	×
VE 0.04%	△	×	△	△	△	△	×
诱导时间/h	13.97	13.78	12.93	12.95	11.69	9.64	3.87

注：△表示含有该种抗氧化剂组分，×表示不含有该种抗氧化剂组分。

将不同复配组合的天然抗氧化剂添加到花生油中，同时以不添加任何抗氧化剂的空白和添加所有抗氧化剂的组合做对照比较，在 120 °C 条件下测定诱导时间，以确定每种组分是否对复配天然抗氧化剂的整体抗氧化性有所贡献。与对照样品相比，如果添加或缺少某种抗氧化剂的组合对花生油的诱导时间影响不明显，则说明不添加这种抗氧化剂对复配组合整体的抗氧化性影响不大，应该去除，反之应该保留。

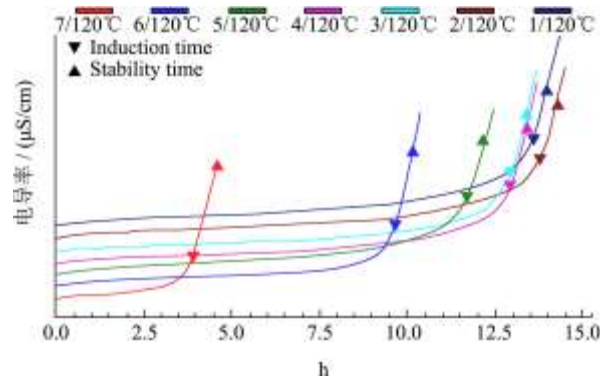


图 1 不同组合复配天然抗氧化剂诱导时间曲线

Fig.1 Oxidation induction time indicated by conductivity of peanut oil added with different natural antioxidant compounds

由图 1 的诱导时间曲线可以看出,组合 7 的诱导时间最短,组合 6 次之,1~5 的时间较为接近,并且组合 1、2 的诱导时间几乎相同。实验结果表明迷迭香提取物、茶多酚、抗坏血酸棕榈酸酯、植酸对复配抗氧化剂在花生油中的应用有明显的贡献作用。而 VE 对复配天然抗氧化剂的抗氧化性影响不大,所以筛选迷迭香提取物、茶多酚、抗坏血酸棕榈酸酯和植酸作为复配天然抗氧化剂的组成成分。

2.3 复配天然抗氧化剂配方的优化

为了寻找具有最佳抗氧化性的天然抗氧化剂配方,用正交实验法设计了包括迷迭香提取物、茶多酚、植酸、抗坏血酸棕榈酸酯四因素,每个因素四水平的正交实验。通过测定诱导时间来评价抗氧化剂配方的好坏。

表 3 天然抗氧化剂复配正交实验表

Table 3 Results and range analysis of orthogonal test design for optimizing natural antioxidant compound formula

序号	迷迭香提取物/%	茶多酚/%	植酸/%	抗坏血酸棕榈酸酯/%	诱导时间/h
1	1(0.01)	1(0.01)	1(0.005)	1(0.005)	8.00
2	1	2(0.02)	2(0.01)	2(0.01)	9.08
3	1	3(0.03)	3(0.015)	3(0.015)	10.38
4	1	4(0.04)	4(0.02)	4(0.02)	12.22
5	2(0.03)	2	1	3	10.74
6	2	1	2	4	10.43
7	2	4	3	1	12.40
8	2	3	4	2	12.40
9	3(0.05)	3	1	4	13.04
10	3	4	2	3	13.03
11	3	1	3	2	12.25
12	3	2	4	1	13.20
13	4(0.07)	4	1	2	12.90
14	4	3	2	1	13.57
15	4	2	3	4	14.00
16	4	1	4	3	13.72
K1	39.68	44.40	44.68	47.17	
K2	45.97	47.02	46.11	46.63	
K3	51.52	49.39	49.03	47.87	
K4	54.19	48.55	49.54	47.69	
R	16.51	4.99	4.86	1.06	
最优因素水平		A ₄ B ₃ C ₄ D ₄			
主次因素		A>B>C>D			

由表 3 可以看出,随着迷迭香提取物和茶多酚的

添加量的增大,复配天然抗氧化剂的抗氧化性能增加明显,主次因素为:迷迭香提取物>茶多酚>植酸>抗坏血酸棕榈酸酯,根据正交实验优化得出的复配天然抗氧化剂的配方为迷迭香提取物 0.07%、茶多酚 0.03%、植酸 0.02%、抗坏血酸棕榈酸酯 0.02%。

2.4 复配天然抗氧化剂与 TBHQ 的对比

将优化复配的天然抗氧化剂(迷迭香提取物 0.07%、茶多酚 0.03%、植酸 0.02%、抗坏血酸棕榈酸酯 0.02%)与 TBHQ 在花生油中抗氧化性的对比见图 2。由图 2 可得,复配天然抗氧化剂的抗氧化活性高于 TBHQ。

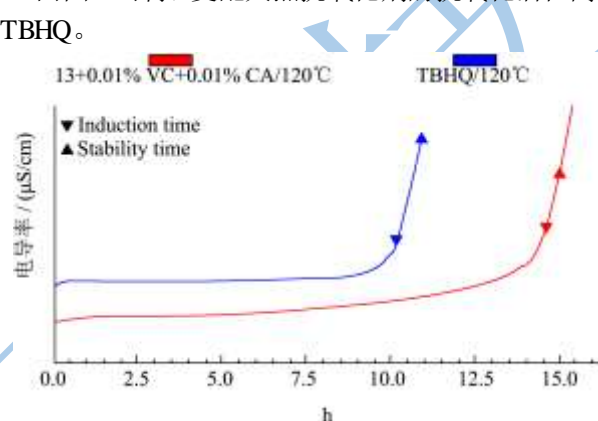


图 2 不同抗氧化剂诱导时间曲线

Fig.2 Oxidation induction time indicated by conductivity of peanut oil added with different antioxidant compounds

由以上实验数据可以得出,当五种天然抗氧化剂单独作用时,迷迭香提取物和茶多酚的抗氧化剂效果比较显著,而其他则没有表现出很明显的抗氧化作用,但在复配体系中各种抗氧化剂的协同作用比较明显,花生油的抗氧化诱导时间显著增加。从抗氧化机理方面分析,可能原因为:复合抗氧化剂可以相互修复再生,形成氧化还原循环系统^[8,9],通过抗氧化剂的还原作用,降低食品体系中的氧含量,俘获链反应的自由基来干扰链的增殖,阻止氧化过程进一步进行,且植酸分子中的十二个酸羟基都能对金属离子起螯合作用,从而使抗氧化活性显著强于单体抗氧化剂。

3 结论

迷迭香提取物、茶多酚、植酸和抗坏血酸棕榈酸酯之间的复配具有协同增效的作用。根据正交实验优化得出的复配天然抗氧化剂的配方为迷迭香提取物 0.07%、茶多酚 0.03%、植酸 0.02%、抗坏血酸棕榈酸酯 0.02%,其抗氧化效果优于 TBHQ。

参考文献

[1] Cedric T S, Andrew L W. Synergetic activity of catechin and other antioxidants [J]. Agric Food Chem, 1999, 47 (11):

- 4491-4494
- [2] Liu R H. Health benefits of fruits and vegetables are from additive and synergistic combination of phytochemicals [J]. Clin. Nutr. 2003, 78(3S): 517S-520S
- [3] 杜纪权,徐宏,等.迷迭香提取物在玉米油中的抗氧化作用研究[J].现代食品科技,2011,27(4):400-402
- [4] 何松,林富强,陈永恒.L-抗坏血酸棕榈酸酯在煎炸油中应用研究[J].现代食品科技,2010,26(9):972-974
- [5] 陆洋,杨波涛,陈凤香.五种天然抗氧化剂 Rancimat 法对食用油的抗氧化效果评估[J].食品工业,2009,3:3-6
- [6] 李银聪,阚建全,柳中.食品抗氧化剂作用机理及天然抗氧化剂[J].中国食物与营养,2011,17(2):24-2
- [7] Frankel E N. Lipid oxidation [M]. Dundee, UK :The Oily Press ,1998
- [8] Liu Z L. Microenvironmental Effects and Synergistic Effects of Bio-antioxidants [J]. Chin J Org Chem, 2001, 21: 8842-8891
- [9] Zhou B, Wu L M, Yang L, et al. Evidence for alpha - tocopherol regeneration reaction of green tea polyphenols in SDS micelles [J]. Free Radic Biol Med. 2005 Jan 1; 38(1): 78-84

现代食品科技