

# 复合抗氧化剂对亚麻油稳定性的影响

## Study on effects of antioxidant compounds on stability of linseed oil

王 劲

WANG Jin

(常州旅游商贸高等职业技术学校, 江苏 常州 213032)

(Changzhou Technical Institute of Tourism & Commerce, Changzhou, Jiangsu 213032, China)

**摘要:**利用烘箱加速氧化试验,选取酸价和过氧化值两个指标作为评判标准,采用正交试验研究不同复合配比天然抗氧化剂与合成抗氧化剂组合对亚麻油稳定性及货架期的影响。结果表明,复合抗氧化剂的最佳配比为:0.04%迷迭香油+0.018%叔丁基对甲氧酚+0.018%没食子酸丙酯。通过对比碱炼前后亚麻油酸价的变化,发现当向 4 g 亚麻油中添加 0.6~0.7 g 的 NaOH 反应 4 h 后,酸价降低约 80%,对延长亚麻油货架期的效果较为显著。

**关键词:**抗氧化剂;亚麻油;稳定性;酸价

**Abstract:** Using the accelerated oxidation test, this study was conducted to investigate the effects of different combinations of natural antioxidants with synthetic antioxidants on the stability the shelf-life of linseed oil by examining the changes in its acid value and peroxide value. The results showed that a combination of 0.04% oleaginous rosemary, 0.018% butyl hydroxy anisid and 0.018% propyl gallate was found to have the best antioxidant activity. Comparisons of the changes in acid value of linseed oil before and after alkali refining revealed that adding 0.6 or 0.7 g of sodium hydroxide to 4g of linseed oil and allowing them to react for 4 hours reduced its acid value by about 80% and significantly prolonged its shelf-life. The shelf-life of linseed oil treated with the optimal combination of natural and synthetic antioxidants could be extended.

**Keywords:** antioxidant; linseed oil; stability; acid value

亚麻又名胡麻,是一种十分重要的食用油<sup>[1]</sup>,在中国,亚麻的栽培历史悠久,在东北、华北以及西北地区均有种植<sup>[2]</sup>。亚麻籽中含有的成分对人体有独特的生理功效<sup>[3]</sup>,可以预防人眼视力的退化、促进脑部发育以及抵抗人体细胞的衰老<sup>[4]</sup>。黄庆德等<sup>[5]</sup>研究发现亚麻油对于大鼠具有非常明显的降脂作用。

在亚麻油中,不饱和脂肪酸所占的比例较高,这类不饱和的脂肪酸在加工以及储存和运输的过程中,极易受到空气

中的氧气、阳光以及水分的影响,产生化学变质,从而影响产品的质量,甚至酿成食品安全事故<sup>[6]</sup>。牛艳等<sup>[7]</sup>研究发现,空气中的氧气、水分以及自然光照等都会使亚麻油发生氧化反应,且其氧化值均有较大的变化。

抑制亚麻油氧化最常用的方法就是使用抗氧化剂。但传统方法中所使用的抗氧化剂,主要包括一些酚类物质,对防止油的氧化有一定的效果,但单独的酚类物质作用往往不能达到预期的效果,且成本比较高。所以本试验在几种天然和合成的传统抗氧化剂的基础上,研究单一抗氧化剂的效果,再通过复配组合,研究组合抗氧化剂的抗氧化性能。具体采用正交试验法,通过代表性强的少数次试验,用于亚麻油抗氧化稳定性的工艺条件优化方面的研究。

本研究拟选用天然抗氧化剂(茶多酚、迷迭香)、合成抗氧化剂(叔没食子酸丙酯(PG)、丁基对甲氧酚(BHA)、叔丁基对二酚(TBHQ)和叔丁基对甲苯酚(BHT))。先分别研究单一抗氧化剂的作用,再采用正交试验来研究迷迭香粉、BHA、PG 三者的最优条件,最后选择 3 种条件进行抗氧化试验。旨在为延长货架期以节约成本和原料,提高经济效益起参考作用;同时研究碱炼工艺对亚麻油货架期的影响,为亚麻油的工业化生产及提高货架期提供理论依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

亚麻油:福益德食品有限公司;

TBHQ:郑州天英食品配料有限公司;

BHT、PG:河南宣源食品配料有限公司;

迷迭香粉(粉末状迷迭香脂溶性提取物)、BHA、迷迭香油(迷迭香精油)、茶多酚:湖北远成药业有限公司。

### 1.2 仪器与设备

双向磁力搅拌器:78-2 型,国华电器有限公司;

数显恒温水浴锅:HH-2 型,金坛市杰瑞尔电器有限公司。

作者简介:王劲(1972—),男,常州旅游商贸高等职业技术学校副教授。E-mail:LYSM\_wangjin@126.com

收稿日期:2014-09-28

司;

电热恒温培养箱:PYX-DH280 型,上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 单一抗氧化剂对亚麻油抗氧化活性的影响 0.02% TBHQ(100 g 亚麻油中加入 0.02 g TBHQ,下同),0.02% BHT,0.04% 迷迭香油,0.07% 茶多酚,0.05% PG。分别对 5 种抗氧化剂作用下的亚麻油进行加速氧化试验,抗氧化活性通过在对应抗氧化剂下油脂的过氧化值和酸价进行评价。

1.3.2 不同配比下抗氧化剂对亚麻油抗氧化活性的影响

根据单一抗氧化剂的抗氧化效果,选以迷迭香油、BHA、PG 为可变因素,分别配成 9 组抗氧化剂,设计正交试验。采用正交试验直观分析法和正交试验直接对比法确定组合效果。

1.3.3 加速氧化 在 100 °C 或 60 °C 条件下对加入抗氧化剂的样品进行加速氧化,100 °C 加热每隔 2 h 测其过氧化值和酸价,60 °C 加热每隔 24 h 测其过氧化值和酸价。选出最佳抗氧化剂配比在 100 °C 加热条件下进行重复试验,并在 60 °C 条件下加热预测其货架期。

1.3.4 油脂过氧化值和酸价的测定

(1) 亚麻油的过氧化值:按 GB/T 5538—2005《动植物油脂 过氧化值测定》执行。

(2) 亚麻油酸价:按 GB/T 5530—1998《动植物油脂 酸价和酸度测定》执行。

1.3.5 油脂碱炼 分别称取 0.015,0.20,0.25,0.30,0.35 g NaOH 于研钵中研磨成粉末,加入到 2 g 亚麻油中充分混匀。4,6,8 h 后取下来分装离心,取上层清液测其酸价。

2 结果与分析

2.1 添加不同抗氧化剂亚麻油的过氧化值变化

2.1.1 单一抗氧化剂对亚麻油抗氧化活性的影响 在亚麻油中加入适量的抗氧化剂,亚麻油的过氧化值明显降低,其货架期延长。究其原因,是因为亚麻油在运输和储存的过程中会发生一定程度的自动氧化反应,产生多种自由基和中间产物,令新鲜油脂腐败变质,而抗氧化剂与过氧化自由基反应生成稳定的化合物,从而阻碍自动氧化的继续进行。

根据 GB 2760—2011《食品添加剂使用标准》,试验中 TBHQ、BHT、迷迭香油、茶多酚上限分别为 0.02%,0.02%,0.04%,0.07%,复合抗氧化剂的上限为 0.05% (TBHQ、BHT、迷迭香油和茶多酚在国标最大允许添加量下的复合)。如图 1 所示,以达到亚麻油过氧化值的上限(6.0 mmol/kg)的时间为标准,比较各单一抗氧化剂对亚麻油抗氧化活性的影响,可以发现,加入 4 种抗氧化剂后,与对照样比较,过氧化值的时间上限均相对延长,这说明抗氧化剂能够延长亚麻油的保存时间。加入 0.02% BHT 后 31 h 时才达到 6.0 mmol/kg,时间最长,抗氧化效果最好,其次为 0.02% TBHQ,在 29 h 达到 6 mmol/kg。另外两种天然抗氧化剂抗

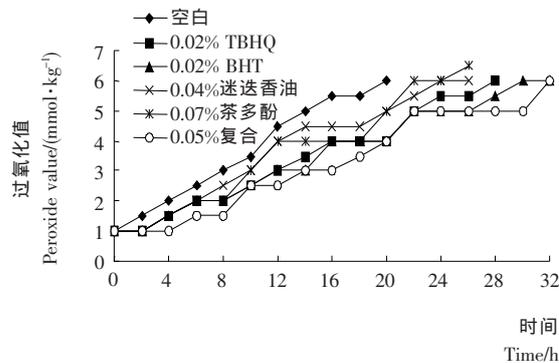


图 1 单一抗氧化剂对亚麻油抗氧化活性的影响

Figure 1 Effect of individual addition of different natural and synthetic antioxidants on POV value of linseed oil

氧化效果相差很小,两者对于亚麻油的抗氧化作用相当,均在 27 h 左右达到过氧化值上限,效果不如合成抗氧化剂明显,由此可知,单独使用合成抗氧化剂降低亚麻油过氧化值的效果要优于单独使用天然抗氧化剂。

2.1.2 迷迭香粉和迷迭香油对复合合成抗氧化剂过氧化值的影响 根据单一抗氧化剂的结果和其他试验中各类抗氧化剂的抗氧化效果,选以迷迭香油、BHA、PG 为可变因素,分别取以效果较好的 3 个参照值,如表 1,组合配成三因素三水平的抗氧化剂,设计正交试验<sup>[8]</sup>。

依据亚麻油抗氧化稳定性平均值,比较正交试验 9 次试验结果,确定亚麻油抗氧化较优及较差条件。结果如表 2 所示,列出正交试验表达达到最大 POV 的时间值。

由表 2 可知,对于亚麻油抗氧化稳定性最佳的条件是迷迭香油 0.04%,而对于 BHA 和 PG,水平 2 的 K 值皆为最大。综合考虑,最优组合应为:0.04% 迷迭香油、0.018% BHA、0.018% PG。根据 R 值分析,迷迭香油显然其对抗氧化的时间影响更大些。

在此基础上,进行进一步的迭代试验,试验结果证明,在迷迭香油含量相同的情况下,0.018% BHA+0.018% PG 能够更有效地延长样品达到最大 POV 的时间。

基于上述结论,本研究选取了 3 组不同的抗氧化剂来进行进一步对比,结果(表 3)表明,3 组试验组都比对照组延长了样品达到最大 POV 的时间。

表 1 三因素三水平效应值

Table 1 The effect value of three factors and three levels

水平	A 迷迭香油	BBHA	CPG
1	0.020	0.016	0.016
2	0.030	0.018	0.018
3	0.040	0.020	0.020

表 2 平衡体系正交试验

Table 2 The balance system of orthogonal test

试验号	A	B	C	D (空列)	达到最大 POV 的时间/h
1	1	1	1	1	21
2	1	2	2	2	27
3	1	3	3	3	26
4	2	1	2	3	25
5	2	2	3	1	28
6	2	3	1	2	25
7	3	1	3	2	27
8	3	2	1	3	29
9	3	3	2	1	32
-----					
$k_1$	24.667	24.333	25.000	27.000	
$k_2$	26.000	28.000	28.000	26.333	
$k_3$	29.333	27.667	27.000	26.667	
R	4.666	3.667	3.000	0.667	

表 3 3 组复合抗氧化剂的成分组合

Table 3 Effects of three mixed antioxidants %

组号	迷迭香油	BHA	PG	达到最大 POV 的时间/h
1	0.02	0.018	0.018	27
2	0.03	0.018	0.018	28
3	0.04	0.018	0.018	31

比较成分完全一致的 1~3 组发现,由于迷迭香油的含量不同,延长样品 POV 达到最大值的时间也不同,含量更高的 3 号组时间更长,这说明在一定范围内,抗氧化效果与迷迭香油的含量成正比,迷迭香油浓度的增加可以明显增加亚麻油的抗氧化效果。因此在实际的使用过程中,可以通过增加迷迭香油的浓度来调整亚麻油的货架期。试验结果表明,不同配比的迷迭香油提取物联合 BHA 和 PG 对亚麻油抗氧化性效果顺序依次为 0.02% 迷迭香油+0.018% BHA+0.018% PG<0.03% 迷迭香油+0.018% BHA+0.018% PG<0.04% 迷迭香油+0.018% BHA+0.018% PG。

根据 GB 2760—2011《食品添加剂使用标准》标准,虽然迷迭香油可以延长寿命,不能够再增加其成份,在该配方下,目前已经达到了抗氧化的目的。

2.1.3 重复试验 为了确定最佳抗氧化剂组合,将试验在 100 °C 加热条件下重复进行了一次,结果与常温下试验结果相同,仍然是 0.04% 迷迭香油+0.018% BHA+0.018% PG 组更长时间地延迟了 POV 达到最大值(6 mmol/kg)的时间,再次验证实验中设置的 0.04% 迷迭香油+0.018% BHA+0.018% PG 这一比例的复合抗氧化剂抗氧化效果最好,能

122

够最大限度地降低亚麻油过氧化值。

## 2.2 抗氧化剂与碱炼对亚麻油酸价的影响

为了证实抗氧化剂和碱炼对亚麻油的影响,除比较对过氧化值的影响之外,还通过比较天然及合成抗氧化剂作用于亚麻油产生的酸价变化,以进一步证实及筛选抗氧化剂的最优组合。通过烘箱 100 °C 加速试验,分别在相同分量的样品中加入不同的抗氧化剂,样品的质量取 2 g/份,比较其酸价变化。

空白样品 16 h 之前酸价无明显变化,16 h 之后酸价缓慢上升,但变化不明显,证明油脂发生了水解酸败,且水解酸败程度很弱,几乎可以忽略不计。

使用天然或合成抗氧化剂后,亚麻油的酸价在 0.4~0.6 g/100 g 波动,样品的酸价无显著变化。加入 0.02% TBHQ,0.02% BHT 和 0.07% 茶多酚的油脂样品在试验过程中酸价波动相对明显,加入 0.05% 复合和 0.04% 迷迭香油的亚麻油酸价变动并不明显,相比前三者幅度较小,这说明亚麻油的酸价受到 0.05% 复合和 0.04% 迷迭香油两种抗氧化剂的影响较小,亚麻油中加入这两种抗氧化剂能够较长时间的保存,而不至于变质。迷迭香作为一种天然的抗氧化剂,不仅获取较便捷、廉价,而且对亚麻油的抗氧化作用也较明显。而从图 2 可以明显地看出,迷迭香油对亚麻油具有较为明显的抗氧化效果。

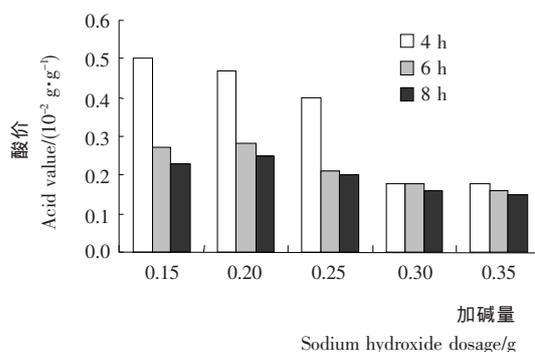


图 2 碱炼对亚麻油酸价的影响

Figure 2 Effects of alkali refining on acid value of linoleum acid

在 4 h 的条件下,在亚麻油中分别添加 0.15,0.20,0.25 g 的 NaOH 进行碱炼试验,结果见图 2。由图 2 可知,油脂的酸价从 1.0 g/100 g 左右快速降至 0.4~0.5 g/100 g,降低幅度高达 50% 左右,酸价变化幅度非常明显。而同样在 4 h 时,分别添加 0.30,0.35 g 的 NaOH,油脂酸价降低到 0.2 g/100 g 左右,酸价降低约为 80%,降低酸价效果更为显著。可见,随着 NaOH 添加量增加,油脂酸价降低幅度变大,原因是加入的 NaOH 中和了反应体系中的游离脂肪酸,随着碱量的增加,体系中的游离脂肪酸不断被中和,从而不断降低油脂酸价。对比不同时间下酸价变化发现,当 NaOH 的添加量为小于等于 0.25 g 时,开始阶段(4~6 h)亚麻油的

(下转第 230 页)

### 3 结论

(1) 无籽刺梨酸奶片工艺经优化得到的最佳配比是无籽刺梨粉末:木糖醇:脱脂乳粉为 2:5:10,硬脂酸镁含量为 2%。

(2) 甜味剂是影响酸奶片口味的重要因素。本试验考虑到一些特殊人群的需要,以功能性甜味剂—木糖醇代替了蔗糖添加到酸奶片中,不仅可以减少龋齿的发生,也是“三高”和糖尿病患者可以选择的食品。

(3) 无籽刺梨本身作为一种新兴的功能性水果,营养价值很高,但不易保存,且产地比较偏远,运输难度大,鲜食有很大的局限性,对其进行深加工不仅能提高水果本身的附加值,而且对其大范围推广极有裨益。

#### 参考文献

- 1 韦景枫,陶文丞,张声涛,等. 无籽刺梨组培快繁技术研究[J]. 黑龙江生态工程职业学院学报,2007(5):24~25.
- 2 刘松,赵德钢. 无籽刺梨研究进展[J]. 山地农业生物学报,2014,33(1):76~80.
- 3 郑元,辛培尧,高健,等. 无籽刺梨的研究与应用现状及展望[J]. 贵州林业科技,2013(2):62~64.
- 4 Desai N T, Shepard L, Drake M A. Sensory properties and drivers of liking for Greek yogurts[J]. Journal of Dairy Science, 2013, 96(2):7 454~7 466.
- 5 牛生洋,赵瑞香,田宜鑫,等. 益生菌活性酸奶片的研制[J]. 农业机械,2012(27):90~92.
- 6 郑泽华. 酸奶片的制作[J]. 农产品加工,2006(11):34~35.
- 7 周文林,张雨青,沈卫德. 天然丝胶蛋白的生物活性[J]. 江苏蚕

业,2003(1):1~3.

- 8 WU Jin-hong, Wang Zhang, Xu Shi-ying. Preparation and characterization of sericin powder extracted from silk industry wastewater[J]. Food Chemistry, 2007, 103(4):1 255~1 262.
- 9 Subhas C K, Biraja C D, Rupesh D, et al. Natural protective glue protein, sericin bioengineered by silkworms: Potential for biomedical and biotechnological applications[J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33(10):998~1 012.
- 10 陈华,朱良均,闵思佳,等. 蚕丝胶蛋白的结构、性能及利用[J]. 功能高分子学报,2001(3):344~348.
- 11 Zhou Yan-fu, Wu jin-hong, Wang Shao-yun, et al. Rapid spectrophotometric determination of hypothermia protection activity of sericin peptides on Lactobacillus bulgaricus[J]. Advanced Materials Research, 2013(634~638):1 287~1 293.
- 12 孙芝杨. 南瓜、山药复合型无糖酸奶的研究[J]. 食品工业, 2013(1):92~95.
- 13 朱建荣,胡颖,朱秋劲. 蓝莓搅拌酸奶的研制[J]. 贵州畜牧兽医, 2012(5):57~59.
- 14 成晓霞. 搅拌型果酱、蔬菜汁复合酸奶加工工艺的研究[D]. 北京:中国农业大学,2006.
- 15 付红军. 木瓜酸奶的加工工艺[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(14): 2 927~2 929.
- 16 周焱富,汪少芸,王文龙,等. 丝胶肽对乳酸菌冷藏及冷冻干燥的保护作用[J]. 中国食品学报, 2014(7):150~154.
- 17 杨月欣,王光亚,潘兴昌. 中国食物成分表 2002[M]. 北京:北京大学医学出版社,2002:24~33.
- 18 马崑,金素钰,郑玉才,等. 酸奶中游离氨基酸含量及乳清蛋白组成分析[J]. 中国乳品工业, 2006, 34(6):20~22, 39.

(上接第 122 页)

酸价明显降低,但到后期(6~8 h)时其酸价变化不明显。而当 NaOH 的添加量增大到 0.30,0.35 g 时,亚麻油的酸价短时间内大幅降低后仍小幅度地持续降低。根据以上分析可知:在亚麻油中加入一定量的 NaOH,随着时间推移,亚麻油的酸价变化趋势愈来愈慢。分析其原因,是由于亚麻油中油脂在碱炼的同时,也伴随酸败的发生,一开始酸败程度较轻,原因是主要发生的反应是碱中和游离脂肪酸使得酸价降低。随着时间的推移,油脂酸败的程度逐渐升高,对酸价产生一定影响,使得碱炼效果不是很明显。

### 3 结论

本试验研究天然的氧化剂和人工合成的氧化剂在不同的配比比率下其氧化活性的差异。在烘箱加速试验环境下,分别加入不同配比的天然和人工抗氧化剂,对其加速氧化以后的酸价和过氧化值进行测定,发现:无论使用天然的还是人工合成的抗氧化剂,在氧化试验中都会不同程度改变亚麻油的酸价。当天然抗氧化剂复合配比不同时,抗氧化效果随着复合比例的增加而显著增强,试验数据得出 0.04% 迷迭香油+0.018% BHA+0.018% PG 为最佳组合。加速氧化试验同样得到如下结论:抗氧化剂对亚麻油酸价的影响程

度十分有限;而对亚麻油进行碱炼试验,碱炼的效果是由含碱量的高低所决定的,在一定时间范围内,碱炼时间越长,亚麻油酸败时间越缓慢,相反碱炼效果反而会有所降低。

#### 参考文献

- 1 梁慧锋. 胡麻油的营养成分及其保健作用[J]. 企业导报, 2010(2):243~244.
- 2 武晓红. 亚麻油对肉仔鸡肉品质和脂肪代谢的影响及调控[D]. 西安:西北农林科技大学,2012.
- 3 杨宏志,毛志怀. 脱毒亚麻油和亚麻籽粉的制备[J]. 农业工程学报, 2003, 19(11):199~201.
- 4 薛宁,徐卡秋,赵俊. 亚麻油改性不饱和聚酯腻子的性能和工艺研究[J]. 四川化工, 2008, 25(3):162~165.
- 5 黄庆德,刘列刚,郭萍梅,等. 亚麻籽油降脂作用的实验研究[J]. 食品科学, 2004, 25(3):162~165.
- 6 王洪宇,王德宁. 脱脂腰果液酸改性聚氨酯/亚麻油复合涂料[J]. 林产化学与工业, 2005(9):942~943.
- 7 牛艳,王彩艳,左忠,等. 不同存放条件对胡麻油过氧化值的影响[J]. 食品科技, 2010(1):179~180, 185.
- 8 刘瑞江,张业旺,闻崇炜,等. 正交试验设计和分析方法研究[J]. 实验技术与管理, 2010, 27(9):52~55.