

内源性痕量物质及其联合胶体对脂肪氧化的影响

Effect of endogenous minor constituents and association colloids in vegetable oil on lipid oxidation

高伟 丁阳平 杨坚

GAO Wei DING Yang-ping YANG Jian

(西南大学食品科学学院, 重庆 400716)

(Southwest University Institute of Food Science, Chongqing 400716, China)

摘要:综述自由基链式反应机理, 阐述油脂中常见的内源性痕量物质如氧气、水、自由脂肪酸、单甘油酯和甘油二酯等对植物油脂肪氧化的影响, 并对具有表面活性功能的痕量物质在植物油中所形成的联合胶体对植物油的氧化影响进行总结。最后提出, 在油脂精炼加工过程中应严格控制促氧化痕量物质的含量, 并避免内源性抗氧化物质的氧化降解, 从而有效防止和延长脂肪氧化的发生。

关键词: 油脂氧化; 内源性痕量物质; 氧化机理; 联合胶体

Abstract: The mechanism of free radical chain reaction in lipid oxidation has been summarized. In addition, the role of endogenous trace constituents, such as oxygen, water, free fatty acids, monoacylglycerol and diacylglycerol, etc, on the oil oxidation has been highlighted. The existence of association colloids self-assembled by the surface active minor constituents in vegetable oil and the corresponding action on oil oxidation has all been discussed. The limiting the presence of pro-oxidants and the degrading of antioxidants should be limited strictly during oil refining, for the critical control point to enhance vegetable oil quality.

Keywords: lipid oxidation; endogenous trace constituents; oxidation mechanism; association colloids

油脂是日常消费和食品加工中的重要原料, 广泛用于食品加工, 起到改善产品性质, 赋予食品良好风味和质地等作用。另外, 油脂本身作为人类三大营养素之一, 具有极高的热能, 在人体内具有重要的生理功能^[1]。但是含不饱和脂肪酸的油脂食品在贮运、加工中极易氧化, 这些氧化产物会对含油食品的风味、色泽及质地产生极大的负面影响, 从而缩短货架期, 最终降低食品的营养品质^[2]。更严重的是某些油脂氧化产物, 如 4-HNE(4-羟基壬烯醛) 和 MDA(丙二醛) 还

会对生物体细胞膜、酶及蛋白质造成破坏, 并导致炎症、动脉粥样硬化及癌症等严重危害人体健康的疾病^[3]。因此, 如何有效防止或延长脂肪氧化是近年来的研究热点。国内外学者^[4]对油脂氧化机理及相应氧化过程进行了深入的研究, 用以寻找有效方法防止含多不饱和脂肪酸油脂食品的氧化酸败, 从而保证食品品质, 延长货架期。

之前的研究^[3]表明油脂是一种连续性均一体系, 近年来的研究^[3]发现油脂中的内源性痕量物质对其物化性质有重要的影响, 文章结合近年来国内外在该领域的研究成果, 就油脂中内源性痕量物质对油脂氧化的影响进行全面综述。

1 油脂氧化机理

1.1 自由基链式反应机理

众所周知, 油脂氧化的一个主要机制是自由基链式反应, 也被称为自动氧化, 该反应是通过系列自由基反应包括起始、延长和终止 3 个阶段, 整个过程发生了一系列复杂的化学变化^[5]。自由基链式反应的基本机理见图 1。

油脂自动氧化是一种最为常见的氧化过程, 是油脂与空气中的氧发生的反应, 它是通过自由基链式反应进行的^[7]。当在较高温度下发生热氧化反应时, 自动氧化反应过程会被加速。此外, 当存在如光、酶、金属、蛋白质和微生物等促氧化环境时, 油脂也容易受到氧化, 同时还伴有除自动氧化外的光催化氧化和酶促氧化反应等。然而它们中的绝大多数反应都是以自由基或者其它活性物质作为中间载体实现的^[8], 比如光催化氧化反应是在光敏剂被光能激发后, 形成的自由基将转移到油脂不饱和和双键或氧分子中, 最终引起不饱和脂肪酸的自由基链式反应^[9]。此外, 脂肪氧化反应也能被某些酶催化加速, 如脂肪酶等^[10]。

1.2 氧气

由于自然存在的氧为三线态氧, 而不饱和脂肪酸的双键

作者简介: 高伟(1990—), 男, 西南大学在读硕士研究生。

E-mail: 834134041@qq.com

通讯作者: 丁阳平

收稿日期: 2015-03-20

是单线态,因此氧气不能与脂肪酸中不饱和双键直接反应^[11]。根据量子力学角动量守恒定律,以上两者要发生反应,不饱和脂肪酸的双键就要被激发到三线态或氧转变成单线态^[12]。前者由于需要外加能量,理论上将不会自发发生。同时,三线态氧同样也不能转变成相应的单线态,因此,在油脂中氧与油中不饱和双键是不会直接发生反应的^[13]。然而,在其它痕量物质的存在下,这一反应是可以发生的,如光敏剂叶绿素能将三线态氧转变成单线态形式,其形成机制见图2。

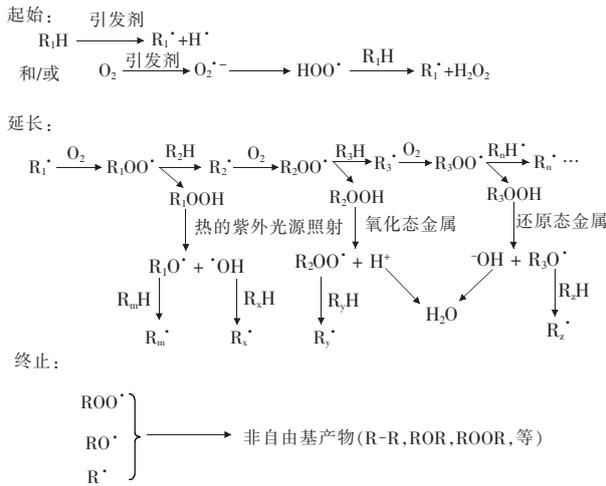


图1 自由基链式反应的基本机理^[6]

Figure 1 The basic mechanism of free radical chain reaction

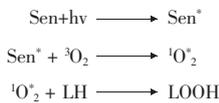


图2 三线态氧转变为单线态氧

Figure 2 Triplet oxygen into singlet oxygen

除了上述将三线态氧变成单线态氧外的可能途径外,氧气还可以与低价铁离子反应并形成一可与不饱和脂肪酸反应的中间产物,并最终生成烷基自由基,该反应机制见图3。

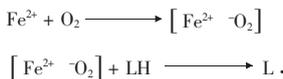


图3 氧气与低价态铁离子反应

Figure 3 The oxygen react with low state of iron

三线态氧参与脂肪氧化的方式是通过与体系中已有的烷基自由基反应,之后再形成脂过氧自由基见图4。

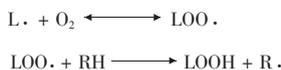


图4 三线态氧与自由基反应

Figure 4 Triplet oxygen and free radicals reaction

有研究^[14]表明降低植物油中氧的浓度可以提高其货架期。以橄榄油为例,18个月的货架测试表明在开始时,溶解氧的浓度最低,与此同时氧化反应发生得最慢,当用氮气清除橄榄油中的氧气后,可以明显降低相同贮藏期的氢过氧化物值。这催生了像氧气净化膜之类的包装技术,用以提高植物油的氧化稳定性^[15]。

2 内源性痕量物质的影响

食用油脂在过去被认为是连续的均一体系,主要由甘油三酯组成^[16]。然而,近年来的深入研究^[16]发现,除了近95%的甘油三酯外,植物油脂还含有约5%的痕量物质,其中包括甘油二酯、单甘油酯、游离脂肪酸、磷脂、水、生育酚、金属离子、色素、杂物质及抗氧化物质。有研究^[17]表明,这些痕量物同样能影响油脂的氧化稳定性,并且某些痕量物质在植物油中自发形成的微观物理结构还能影响到油脂的氧化机制。

2.1 水

水在植物油中的含量尽管较低(200~1 000 mg/L),但仍能影响植物油的氧化速度和程度,并在一定条件下决定脂肪氧化机理,这是因为它能为油脂中的痕量物质,如过渡金属、游离脂肪酸和脂质氢过氧化物等充当亲水性介质^[17]。研究人员^[18]发现,与最初含有200 mg/L水的大豆油比较,通过使用硅胶与活性炭的柱层析脱水的纯化大豆油,在脂质氧化的停滞阶段,水浓度的增加(<1 000 mg/L)对油脂氧化影响较小。

具体来说,少量的水分($A_w < 0.2$)有益于油脂的稳定性,油脂从极低的水分活度开始氧化,速度随着水分的增加而降低,这是由于这部分水能与油脂氧化的自由基反应中的氢过氧化物形成氢键,氢键可以保护氢过氧化物的分解,因此可以降低过氧化物分解时的初速度。同时,催化氧化作用的微量金属水合后降低了氧化活性,阻碍了氧化的进行。但当水分活度不断增大($0.2 < A_w < 0.8$),增加的水分增加了氧的溶解度,也使脂肪大分子肿胀,暴露了更多的氧化部位,加速了氧化。当水分活度继续增大($A_w > 0.8$)后,水对催化剂的稀释降低了催化效力和反应物浓度,氧化速度降低^[19]。

2.2 游离脂肪酸

总体来说,与脂肪酸酯和甘油三酯相比,含不饱和键的游离脂肪酸的氧化稳定性较低。此外,研究^[20]表明游离脂肪酸本身能加速植物油中甘油三酯的氧化,显示其促氧化作用。并且,不同游离脂肪酸具有不同的氧化倾向。Yoshida等^[20]研究发现在脱色素的大豆油中游离脂肪酸能增加氧化程度,其程度与游离脂肪酸的不饱和度呈正相关。Aubourg等^[21]也证实短链脂肪酸(如月桂酸和豆蔻酸)比长链脂肪酸更容易促进体系氧化。Paradis等^[22]也发现痕量的游离脂肪酸能促进甘油三酯氧化,并在氧化产物中检测到甘油三酯二聚体的存在,进一步证实了游离脂肪酸的促氧化作用。通常接受的游离脂肪酸促氧化机制包括其加速分解氢过氧化物,

以及结合过渡态金属等,最终促进脂肪氧化。

因此,如何有效控制脂肪酸含量及防止游离脂肪酸生成对原油和精炼植物油品质有着非常重要的作用。降低游离脂肪酸的方法包括减少油脂与水的接触、降低加工和存储温度、防止与脂酶接触及避免暴露在极端 pH 值条件下^[23]。

2.3 单甘油酯和甘油二酯

植物油中单甘油酯(MAG)和甘油二酯(DAG)对其氧化稳定性的影响已有报道。Mistry 等^[24]发现大豆油中的 0~0.5% 的单硬脂酸甘油酯、甘油二硬脂酸酯以及甘油二亚油酸酯充当了促氧化剂。Colakoglu^[25]发现大豆油中含有 1% 的油酸单甘油酯能够引起体系耗氧量的增加,显示其促氧化作用。有研究^[26]发现,增加玉米油中单甘油酯和甘油二酯含量(分别从 0 和 1.4% 到 0.3% 和 5.1%),其氧化速度显著加快。与此相反,Gomes 等^[27]发现在 60 °C 时 1%~3% MAG 能降低脱色橄榄油的氧化速率。由此可见,单甘油酯和甘油二酯对植物油氧化稳定性的影响还未得到统一,其原因可能与所选用的试验对象不同有关。因此,需要开展更多系统性的研究以明确单甘油酯和甘油二酯对植物油氧化稳定性的影响。

2.4 磷脂

磷脂在植物油氧化过程中的作用同样存在争议。研究^[28]发现,二棕榈酰磷脂酰胆碱(DPPC)和二棕榈酰基磷脂酰乙醇胺(DPPE)在 50 °C 时抗氧化活性比较低,并且与生育酚没有协同作用。而来自蛋黄的卵磷脂和磷脂酰乙醇胺能加速对亚油酸甲酯的氧化。Tankenaka 等^[28]也发现在缺少 α -生育酚时,PC(磷脂酰胆碱)和 PE(磷脂酰乙醇胺)能促进鲑鱼油的氧化。然而也发现在没有 PC 时,PE 与 α -生育酚显示了协同抗氧化作用。然而磷脂的抗氧化作用也有报道,Bandarra 等^[29]发现在 40 °C 时,0.5% 的 PC 在沙丁鱼油中起到较好的抗氧化效果。此外,研究^[29]发现在相同的机制下 PE 与 α -生育酚的混合物具有更好的协同效果。

2.5 生育酚

生育酚是植物油中最常见的自由基清除剂。源于植物种子的植物油,其生育酚的浓度范围是 200~1 000 mg/L。在精炼之后,约有 70% 的生育酚将保留在油中,另外 30% 在除臭过程中被去掉。生育酚的抗氧化机制见图 5。

然而,在一定条件下增加 α -生育酚的浓度反而会降低其抗氧化效果,有时还显示出促氧化作用。这主要是因为它能还原油脂中的内源性高价态过渡金属物质。这些被还原的过渡态金属离子能促进脂类和氢过氧化物的分解,并最终加速脂肪氧化,其作用机制见图 6。



图 5 生育酚的抗氧化机制

Figure 5 Antioxidative mechanism of tocopherol

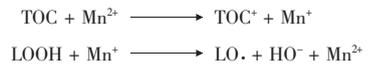


图 6 金属离子促进脂类和氢过氧化物的反应

Figure 6 Prooxidative effect of tocopherol on lipid oxidation

Yoshida 等^[30]发现 100 $\mu\text{mol/L}$ α -生育酚和 α -生育三烯酚能还原高价态铜离子(300 $\mu\text{mol/L}$),所形成的 α -醋酸酐和 α -生育三烯酚能用紫外吸收光谱和液相色谱检测到。有趣的是, β -、 δ -和 γ -生育酚并没有发现相同的作用。

此外,在高温精炼之后,油脂中将会产生微量的氧化生育酚。Chen Bing-can 等^[31]报道在避光且温度为 50 °C 时,氧化 α -、 γ -和 δ -生育酚能促进精制大豆油的氧化。这些氧化生育酚除来源于精炼过程天然生育酚的氧化外,也可能来源于人工添加的氧化生育酚原料。至于氧化的生育酚是如何影响生育酚的抗氧化活性及其促氧化机制还有待进一步研究。

2.6 色素

叶绿素和类胡萝卜素是两种能影响油脂氧化的内源性色素。叶绿素是一种光敏剂,当受光照时能产生单线态氧因而产生氧化性。如前所述,叶绿素能在光敏作用下吸收光能并转移到敏化剂,自身起光化学反应,最终作用于三线态氧形成单线态氧。所生成的单线态氧则可直接与不饱和脂肪酸的双键反应形成氢过氧化物,所以单线态氧可以直接引起脂肪氧化。在储运过程中,大多数植物油都是存储在透明的塑料包中,因此在精炼过程中应尽可能地除去叶绿素。

类胡萝卜素可通过猝灭单线态氧和激发光敏剂,从而抑制脂肪氧化。Burton^[32]也提出在低分压的情况下, β -胡萝卜素能充当一种断链的脂溶性抗氧化剂。同时,该研究也发现氧分压在 20 kPa 或更高时,类胡萝卜素氧化产物在亚油酸甲酯模型中也能起到抗氧化作用。当油脂高温精炼时,类胡萝卜素可发生降解。但类胡萝卜素是如何影响油脂的氧化稳定性及其相关机制仍不明确,需进一步研究。

2.7 杂化物质

除含有以上痕量物质外,植物油中还含有少量像角鲨烯和固醇等杂化物质,同样对油脂氧化稳定性产生影响。研究^[33]发现,当在避光且温度为 62 °C 时,低浓度角鲨烯(200 mg/L)对纯化橄榄油的影响有限。但在相同条件下,高浓度角鲨烯(7 000 mg/L)显示出抗氧化作用。Malecka 等^[33]研究发现当菜籽油在 170 °C 下加热 10 h 后,浓度为 4 000 mg/L 的角鲨烯能提高菜籽油的氧化稳定性。Mateos 等^[34]发现常温下角鲨烯(0~8 000 mg/L)对纯化后的葵花园的氧化性没有显著的影响。与此相反,在 100 °C 时角鲨烯能加速纯化橄榄油的氧化。

Gordon 等^[35]探究了在 180 °C 时固醇类物质对橄榄油氧化的影响,发现 5-燕麦甾-烯醇(Δ 5-avenasterol)和岩藻固醇(fucosterol)在浓度为 0.1% 时是一种有效的抗氧化剂,但其它的固醇类如胆固醇和豆固醇则无效。另外,植物固醇在大豆、米糠及向日葵油中也能起到抗氧化效果。

Yoon 等^[36]研究发现将氧化的甘油三酯加入到纯化的豆油中,其能促进油脂的氧化。Gomes 等^[37]发现氧化三酰甘油高聚物能快速促进脂肪的氧化。

3 植物油中的胶体结构和脂肪氧化的关系

3.1 植物油中联合胶体存在的理论基础

植物油中的痕量物质如单甘油酯、甘油二酯、磷脂、固醇、游离脂肪酸和来自油脂氧化的极性产物都具有一定的表面活性。理论上,这些表面活性物质能在植物油中自发形成物理结构,从而截留精炼油中的少量水分(0~300 mg/L),这种结构被称为联合胶体。证据^[37]表明,联合胶体可能存在于精炼油和天然油中,这是因为在温度高达 200 °C 的情况下,要完全去除植物油中的水分仍然是非常困难的。植物油中水的存在为形成联合胶体提供了可能,表面活性物质可在非极性溶剂中发生自组装,形成如反向胶体、微乳液和层状结构等各种联合胶体。

3.2 联合胶体是否对脂肪氧化有影响

许多参与脂质氧化的化合物如氢过氧化物、游离脂肪酸和抗氧化剂都是表面活性剂。前期研究^[38]显示水包油表面的理化性质在脂肪氧化中起到重要作用,并能同时影响促氧化剂和抗氧化剂的反应活性和作用方式。这就表明类似于水包油乳液的联合胶体及其现成的界面也可能以微反应器方式来影响植物油的氧化。Koga 等^[38]发现磷脂在含有 1% 水的纯化油脂中能加强 α -生育酚的抗氧化活性。研究还发现磷脂现成的反向胶束能影响抗氧化剂清除自由基的能力。Chaiyasit 等^[39]在一个含有 2-乙基己基(AOT)反向胶束的模型油中研究了水、氢过氧化物、油酸、卵磷脂对反向胶束结构的影响,发现它们能改变反胶束的大小和脂肪氧化的速率。然而,对植物油中的联合胶体如何影响油脂氧化的研究相对较少,目前仅有少数实验室开展了相应的研究^[39],因此需要投入更多研究以最终揭示联合胶束对植物油氧化作用机制。

4 结论

不同的痕量物质对油脂的氧化稳定性作用各有不同,产生的效应机理也各不一样。这就需要对油脂产品的生产过程进行更加严格的把控,在不影响人体健康及食品风味的前提下,加强油脂自身痕量物质含量标准的制定和有效控制,以期提高植物油脂及相关食品的保存期和货架期。此外,了解和深入研究由表面活性物所形成的联合胶体对脂肪氧化的影响,将为揭示脂肪氧化机制及设计新型抗氧化剂提供新的思路。

参考文献

- 1 陈杭君,毛金林,陈文焯. 富含油脂食品的抗氧化研究现状[J]. 浙江农业科学,2006,12(3): 335~337.
- 2 韩山山,孟宗,李进伟. 磷脂与游离脂肪酸对油脂烟点和氧化稳定性的影响[J]. 中国油脂,2014,39(4): 23~25.
- 3 曹文明,薛斌,袁超,等. 油脂氧化酸败研究进展[J]. 粮食与油脂,2013,26(3):1~5.

- 4 徐芳,卢立新. 油脂氧化机理及含油脂食品抗氧化包装研究进展[J]. 包装工程,2008,16(5): 23~26.
- 5 孙丽芹,董新伟,刘玉鹏,等. 脂类的自动氧化机理[J]. 中国油脂,1998,23(5): 56~57.
- 6 Fereidoon Shahidi. Lipid oxidation and improving the oxidative stability[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(3): 4 067~4 079.
- 7 谢守华. 油脂的自动氧化和氧化稳定性及检测方法[J]. 四川粮油科技,1998(4):53~55.
- 8 唐平,金建昌,刘东红. 食品品质的光影响机理及影响因素研究进展[J]. 粮油加工与食品机械,2005(2): 79~81.
- 9 翁新楚. 脂类的空气氧化[J]. 中国粮油学报,1993(3): 22~28.
- 10 周胜强. 油脂氧化酸败的主要诱因——光氧化[J]. 四川粮油科技,2003(2):28~29.
- 11 肇立春. 浅谈食用油脂的氧化及其测定[J]. 粮食与食品工业,2003(1):17~18.
- 12 郑诗超,张锐利,汪学荣. 天然抗氧化剂在油脂中的应用研究[J]. 食品与机械,2003(5): 7~8.
- 13 罗晓民,朱靖,付经国. 关于氧化亚硫酸化技术开发皮革加脂剂的探讨[J]. 皮革化工,1999(6): 4~6.
- 14 李炎,包惠燕,赖旭新. 油脂氧化与抗氧化研究[J]. 中国食品添加剂,1997(4):15~19.
- 15 徐晓玲. 油脂食品及含油食品包装技术探讨[J]. 广东包装,2004(3): 26~27.
- 16 向贤伟. 油脂食品的塑料包装研究[J]. 中国包装,2004(2): 79~81.
- 17 蔡奕文,赵谋明. 天然抗氧化剂发展近况[J]. 中国油脂,1999(4): 23~26.
- 18 陈新民. 油脂的氧化作用及天然抗氧化剂[J]. 四川粮油科技,2001(4): 8~10.
- 19 Yoshida H. Influence of fatty acids of different unsaturation in the oxidation of purified vegetable oils during microwave irradiation[J]. Journal of Food Agriculture and Environment,1993,62(6): 41~47.
- 20 张明成. 油脂氧化机理及抗氧化措施的介绍[J]. 粮油加工,2011(3):49~51.
- 21 Aubourg S P. Effect of partially hydrolysed lipids on inhibition of oxidation of marine lipids[J]. European Food Research and Technology,2001,212(5): 540~545.
- 22 Paradiso. Effects of free fatty acids on the oxidative processes in purified olive oil[J]. Food Research International, 2010, 43(8): 1 389~1 394.
- 23 Nielsena C P. Impact of primary amine group from aminophospholipids and amino acids on marine phospholipids stability: Non-enzymatic browning and lipid oxidation[J]. Food Chemistry, 2013,141(6): 879~888.
- 24 Mistery B S. Isolation of Sn-a-monolinolein from soybean oil and Its effect on oil oxidative stability[J]. Journal of Food Science, 1987, 52(7):786~790.
- 25 Colakoglu. Oxidation kinetics of soybean oil in the presence of monoolein, stearic acid and iron[J]. Food Chemistry, 2007, 101(5): 724~728.

(下转第 255 页)

- making, air conditioning and heat pumping[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2009, 32(6): 1 212~1 229.
- 21 Farshi L G, Infante Ferreira C A, Mahmoudi S M S, et al. First and second law analysis of ammonia/salt absorption refrigeration systems [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2014, 4(1): 111~121.
- 22 王维伟, 潘新祥, 沈波. 远洋渔船吸收式制冷应用可行性分析[J]. *节能技术*, 2012, 30(5): 397~399.
- 23 齐朝晖, 汤广发, 李定宇, 等. 吸附制冷技术在余热回收中的应用[J]. *中国能源*, 2001, 4(1): 30~32.
- 24 姜周曙, 王如竹. 柴油机余热驱动的渔轮吸附式冷藏系统的研究[J]. *新能源*, 2000, 22(12): 19~23.
- 25 杨富华. 金枪鱼冷冻冷藏链研究及开发[D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
- 26 王国永, 林乐杰. 远洋金枪鱼钓船的超低温制冷系统[J]. *渔业现代化*, 2001, 6(2): 34~35.
- 27 毛海萍. R22 氟利昂制冷剂的替代[J]. *压缩机技术*, 2011, 10(3): 27~29.
- 28 张彦所. HCFC-22 替代制冷剂节能环保性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
- 29 Xu Xing, Hwang Yun-ho, Radermacher R. Performance comparison of R410A and R32 in vapor injection cycles[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2013, 36(3): 892~903.
- 30 刘靖, 程艳华. R152a 与 R134a 混合制冷剂替代 R22 的可行性研究[J]. *流体机械*, 2010, 38(11): 77~80.
- 31 史琳, 张青. HCFC-22 替代制冷剂 THR03 的试验研究[J]. *暖通空调*, 2000, 30(2): 1~4.
- 32 Pamitran A S, Choi K I, Oh J T. Evaporation heat transfer coefficient in single circular small tubes for flow natural refrigerants of C₃H₈, NH₃, and CO₂[J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 2011, 37(7): 794~801.
- 33 赵新颖, 黄文超, 朱陈程. 我国渔船用制冷剂替代分析[J]. *渔业现代化*, 2013, 40(5): 69~73.
- 34 陈永强, 刘金平, 张波. 新型制冷剂 R290 热物性分析及试验研究[J]. *环境技术*, 2005, 22(6): 19~23.
- 35 Chang Y S, Kim M S, Ro S T. Performance and heat transfer characteristics of hydrocarbon refrigerants in a heat pump system[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2000, 23(3): 232~242.
- 36 王松岭, 论立勇, 谢英柏, 等. 用 R290 与 R152a 混和制冷剂替代 R22[J]. *天然气工业*, 2005, 25(7): 115~118.
- 37 Dalkilic A S, Wongwises S. A performance comparison of vapour-compression refrigeration system using various alternative refrigerants[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2010, 37(9): 1 340~1 349.
- 38 Zhao Yang, Wu Xi. Retrofits and options for the alternatives to HCFC-22[J]. *Energy*, 2013, 59(11): 1~21.
- 39 In S, Cho K, Lim B, et al. Performance test of residential heat pump after partial optimization using low GWP refrigerants[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 72(1): 315~322.
- 40 朱志伟, 韩晓红, 孙洁, 等. 新型混合制冷剂 R161 + R227ea 的理论与实验研究[J]. *浙江大学学报: 工学版*, 2008, 42(10): 1 789~1 794.
- 41 Li Min-xia, Dang Chao-bin, Hihara E. Flow boiling heat transfer of HFO1234yf and HFC32 refrigerant mixtures in a smooth horizontal tube; Part II. Prediction method[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, 64(10): 591~608.

(上接第 245 页)

- 26 Wang T, Hicks K, Moreau R. Antioxidant activity of phytosterols, oryzanol, and other phytosterol conjugates [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2002, 79(8): 1 201~1 206.
- 27 Gomes T. Oligopolymer, diglyceride and oxidized triglyceride contents as measures of olive oil quality[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1992, 69(7): 1 219~1 223.
- 28 Takenaka A, Hosokawa M, Miyashita K. Unsaturated phosphatidylethanolamine as effective synergist in combination with α -tocopherol[J]. *Journal of Oleo Science*, 2007, 56(12): 511~516.
- 29 Bandarra N, Campos R, Batista I, et al. Antioxidant synergy of α -tocopherol and phospholipids[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1999, 76(4): 905~913.
- 30 Yoshida H. Participation of free fatty acids in the oxidation of purified soybean oil during microwave heating[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1992, 69(6): 1 136~1 140.
- 31 Chen Bing-can. A critical review of their roles on lipid oxidation chemistry in bulk oils and emulsions[J]. *Food Science and Nutrition*, 2011, 51(10): 901~916.
- 32 Burton G W. Antioxidant action of carotenoids[J]. *Journal of Nutrition*, 1989, 119(6): 109~111.
- 33 Malecka M. The effect of squalene on the heat stability of rapeseed oil and model lipids[J]. *Food*, 1991, 35(6): 541~542.
- 34 Mateos R, Domiguez M M, Espartero J L, et al. Antioxidant effect of phenolic compounds, α -tocopherol, and other minor components in virgin olive oil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(8): 7 170~7 175.
- 35 Gordon M H. The effect of sterols on the oxidation of edible oils[J]. *Food Chemistry*, 1983(10): 141~147.
- 36 Yoon S H, Jung M Y, Min D B. Effects of thermally oxidized triglycerides on the oxidative stability of soybean oil[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1988, 65(6): 1 652~1 656.
- 37 Gomes T, Caponio F, Paradaio V M. Effects of monoacylglycerols on the oxidative stability of olive oil[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2010, 90(8): 2 228~2 232.
- 38 Koga T, Terao J. Antioxidant activity of a novel phosphatidyl derivative of vitamin E in lard and its model system[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1994, 42(5): 1 291~1 294.
- 39 Chaiyasit W, Elias R J, McClements D J. Role of physical structures in bulk oils on lipid oxidation[J]. *Food Science and Nutrition*, 2007, 47(4): 299~317.