

高温条件下外源多酚对油茶籽油氧化稳定性的影响

Effect of exogenous polyphenols on the oxidant stability of oil-tea camellia oil during heating

李亚茹 钟海雁 龙奇志

LI Ya-ru ZHONG Hai-yan LONG Qi-zhi

(中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南 长沙 410004)

(Central South University of Forestry & Technology, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:以没食子酸丙酯、槲皮素等 5 种外源多酚为试验对象,通过 Rancimat 法和烘箱法测定油茶籽油的氧化稳定性,研究了在 180 °C 高温条件下外源多酚对油茶籽油氧化稳定性的影响。结果表明:随外源多酚浓度的增加油茶籽油的诱导时间延长,其中添加没食子酸丙酯的抗氧化效果最佳。在 180 °C 加热条件下,5 种外源多酚对酸值的升高均有一定抑制作用,且多酚间的差异不明显;对过氧化值、*p*-茴香胺值、羰基价的增加有明显的抑制作用,而且多酚间的差异明显。说明在高温条件下外源多酚对油茶籽油的氧化有明显的抑制作用。

关键词:多酚;油茶籽油;氧化稳定性;高温;酸值;过氧化值;*p*-茴香胺值;羰基价

Abstract: Taking the 5 kinds of polyphenols, including propylgallate, quercetin and etc., to evaluate the oxidation stability of oil-tea camellia seed oil during heating by the Rancimat and drying oven methods were used, the effects of exogenous polyphenols on the oxidation stability of oil-tea camellia seed oil were studied at 180 °C. Results: The reduction times were prolonged as the concentrations of polyphenols increased; and propyl gallate had the best antioxidant effect. During the heating process at 180 °C, the 5 kinds of polyphenols retarded the increase of acid value with no significant different among the polyphenols ($P > 0.05$). Peroxide value, *p*-anise value, and carbonyl value were inhibited with significant difference among the polyphenols ($P < 0.05$). The factors indicate that the selected polyphenols had the antioxidant activity on oil-tea camellia seed oil during heating.

Keywords: exogenous polyphenols; oil-tea camellia seed oil; heating; oxidant stability; acid value; peroxide value; *p*-anise value; carbonyl value

油茶籽油的脂肪酸不饱和程度低且富含活性物质,是良好的煎炸用油,可以赋予食品诱人的风味和良好的口感^[1]。但是油脂在加热过程中伴随着水解、氧化、聚合等一系列反应,会产生过氧化物以及醛、酮、酸等一系列次级代谢产物,是导致食用油营养和感官品质恶化的主要原因。目前,国内外已有较多的植物提取物被作为天然抗氧化剂添加到植物油脂中以提高其氧化稳定性,如茶、油橄榄叶等提取物以提高玉米油^[2]、大豆油^[3]和花生油^[4]的煎炸及微波加热稳定性。多酚作为天然抗氧化剂添加到油茶籽油中可以延长油脂的货架寿命^[5-6],但是否能提高高温条件下油茶籽油的稳定性还缺乏研究。

研究拟将没食子酸丙酯、槲皮素、儿茶素、3,4-二羟基苯乙酸和没食子酸 5 种外源多酚添加于油茶籽油中,通过 Rancimat 法测定氧化诱导时间,并分析酸值、过氧化值、*p*-茴香胺值、羰基价等指标在加热过程中的变化,旨在探讨多酚对油茶籽油在高温下氧化的稳定性影响,为外源多酚在高温煎炸用油中的应用提供指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

精炼油茶籽油:湖南省邵阳县日日恋茶油有限公司;

没食子酸丙酯:纯度>99%,美国 Sigma 公司;

槲皮素:纯度>95%,美国 Sigma 公司;

儿茶素、3,4-二羟基苯乙酸、没食子酸:纯度>98%,美国 Sigma 公司;

电子天平:CP224C 型,美国奥豪斯公司;

集热式磁力搅拌器:RTC 型,德国 IKA 公司;

基金项目:湖南省自然科学基金项目(编号:2018JJ2674)

作者简介:李亚茹,女,中南林业科技大学在读硕士研究生。

通信作者:龙奇志(1967—),女,中南林业科技大学副教授,博士。

E-mail:412292172@qq.com

收稿日期:2019-12-16

油脂氧化稳定性测定仪:892 Rancimat 型,瑞士万通中国有限公司;

自动电位滴定仪:TitRex 2000 型,德国 Witeg 公司;

台式超声波清洗机:B5510E-DTH 型,美国 Branson 公司;

高温鼓风干燥箱:DHG-9070A 型,中国上海一恒科学仪器有限公司;

紫外—可见分光光度计:UV-9100 型,北京莱伯泰科仪器有限公司;

旋转蒸发仪:RE-2000A 型,中国上海比昂仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品处理

(1) 添加不同浓度多酚油样的制备:分别准确称取 0.005%,0.010%,0.015%,0.020% 的没食子酸、儿茶素、槲皮素、没食子酸丙酯、3,4-二羟基苯乙酸 5 种,多酚于油茶籽油中,用集热式磁力搅拌器加速溶解,温度为 50℃,时间 10 min,待油温冷却后静置过滤,处理好后置于 4℃ 冰箱中储存,备用。

(2) 添加多酚的加热油样的制备:分别取 0.02% 的没食子酸、儿茶素、槲皮素、没食子酸丙酯、3,4-二羟基苯乙酸于油茶籽油中,用集热式磁力搅拌器加速溶解(温度 50℃,时间 10 min),待油温冷却后静置过滤,置于高温干燥箱在(180±2)℃下连续加热 4 d,每天 6 h,每天加热结束并冷却后收集样品并置于 4℃ 冰箱贮藏备用。以未添加多酚的油茶籽油作为空白对照组。

1.2.2 Rancimat 加速氧化试验 准确称取(5.00±0.01)g 不同多酚浓度的油样于样品瓶中,设置 Rancimat 氧化稳定测定仪的参数为:温度 120℃,空气流速 10 L/h,蒸馏水 60 mL,通过仪器测得的油脂氧化诱导时间来衡量油脂的氧化稳定性。以未添加多酚的油茶籽油作为空白对照组。

1.2.3 常规指标的测定

- (1) 酸值:按 GB 5009.229—2016 执行。
- (2) 过氧化值:按 GB 5009.227—2016 执行。
- (3) *p*-茴香胺值:按 GB/T 24304—2009 执行。
- (4) 羰基价:按 GB/T 5009.230—2016 执行。

1.2.4 数据处理 所有的试验均重复 3 次,数据采用 Excel 2010、SPASS Statistics 17.0 和 Origin 75 分析。

2 结果与分析

2.1 Rancimat 氧化稳定性

从表 1 可以看出:试验中所用的新鲜油茶籽油的氧化诱导时间为 2.38 h,添加多酚可以延长油茶籽油的氧化诱导时间。在所选多酚浓度范围内,诱导时间随浓度的增加而增加。添加了 5 种多酚的油茶籽油的诱导时间由大到小的依次为:没食子酸丙酯>没食子酸>3,4-二羟基苯乙酸>槲皮素>儿茶素。已有研究^[7]发现,多酚的抗氧化性与多酚的结构相关,含有邻苯二酚结构的酚类化合物具有较强的抗氧化性,其可以与自由基反应生成邻醌,还可作为金属螯合剂催化痕量反应。没食子酸丙酯和没食子酸均具有 3 个相邻的羟基,由于酚羟基的供电效应有利于提供氢原子,且苯环上的多个取代基团可形成多位阻空间效应,阻止生成的没食子酸自由基继续反应,因此抗氧化性较强^[8]。

没食子酸丙酯所具有的羰基可以稳定中间生成物,且脂溶性优于没食子酸,因此抗氧化性优于没食子酸。此外,多酚的抗氧化性还与酚羟基的数量有关,一般情况下酚羟基越多抗氧活性越高,但是当多酚的酚羟基数量过多时,在酚羟基形成氧自由基之前,氢原子容易与周围电负性较高的原子形成氢键,会影响氢原子释放^[9]。3,4-二羟基苯乙酸和槲皮素均具有两个相邻的酚羟基,3,4-二羟基的苯氧自由基的结构较稳定,其抗氧化性较强^[10]。儿茶素属于黄烷醇衍生物,具有邻苯三酚的结构,但分子中含有较多酚羟基,且脂溶性较差,因此抗氧化性较弱。

2.2 多酚对主要常规指标的影响

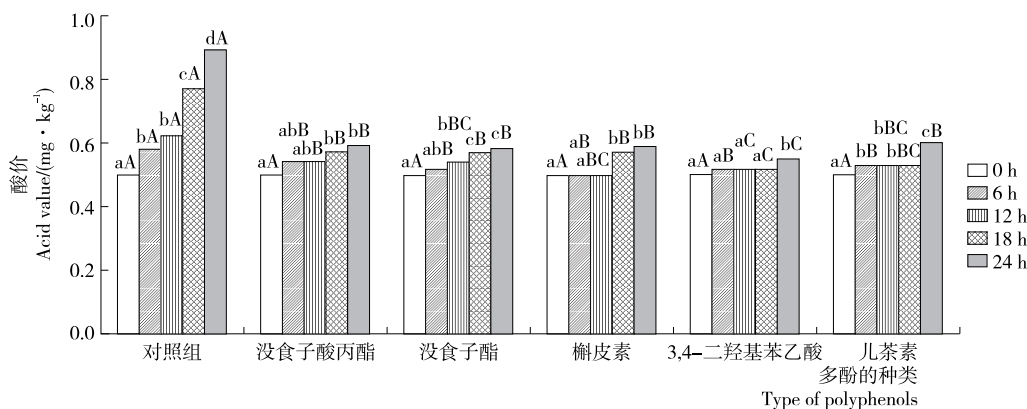
2.2.1 酸值 由图 1 可知,加热时间为 0 h 时,油茶籽油的酸值为 0.5 mg/kg。随着加热时间的增加,油茶籽油的酸值有增加的趋势,这是由于在高温条件下油脂氧化酸败加剧会生成大量的游离脂肪酸。在加热过程中,添加外源多酚能抑制油茶籽油酸值的增加。这与周旭^[11]得出的茶多酚在高温下对葡萄籽油酸值的结果一致。其中,3,4-二羟基苯乙酸对油茶籽油酸值的影响最显著,没食子酸丙酯、没食子酸、槲皮素和儿茶素对抑制油茶籽油酸值增加的作用无显著差异。

表 1 不同浓度的多酚对油茶籽油氧化诱导时间的影响[†]

Table 1 Effects of different concentrations of polyphenols on oxidation induction time of camellia oil

添加浓度/%	氧化诱导时间/h				
	儿茶素	3,4-二羟基苯乙酸	槲皮素	没食子酸	没食子酸丙酯
对照组	2.38±0.017 ^a	2.38±0.017 ^a	2.38±0.017 ^a	2.38±0.017 ^a	2.38±0.017 ^a
0.005	2.41±0.042 ^b	2.57±0.042 ^b	2.46±0.007 ^b	3.26±0.042 ^b	3.57±0.028 ^b
0.010	2.58±0.014 ^c	2.84±0.071 ^c	2.90±0.127 ^c	4.37±0.028 ^c	4.50±0.085 ^c
0.015	2.99±0.085 ^d	4.33±0.042 ^d	3.12±0.014 ^d	4.79±0.042 ^d	4.88±0.042 ^d
0.020	3.11±0.071 ^e	5.00±0.113 ^e	3.33±0.042 ^e	5.50±0.212 ^e	5.65±0.007 ^e

[†] 同列字母不同表示差异显著(P<0.05)。



小写字母不同表示组内在不同时间差异显著($P < 0.05$),大写字母不同表示组间差异显著($P < 0.05$)

图1 在180 °C加热不同时间条件下多酚对油茶籽油酸值的影响

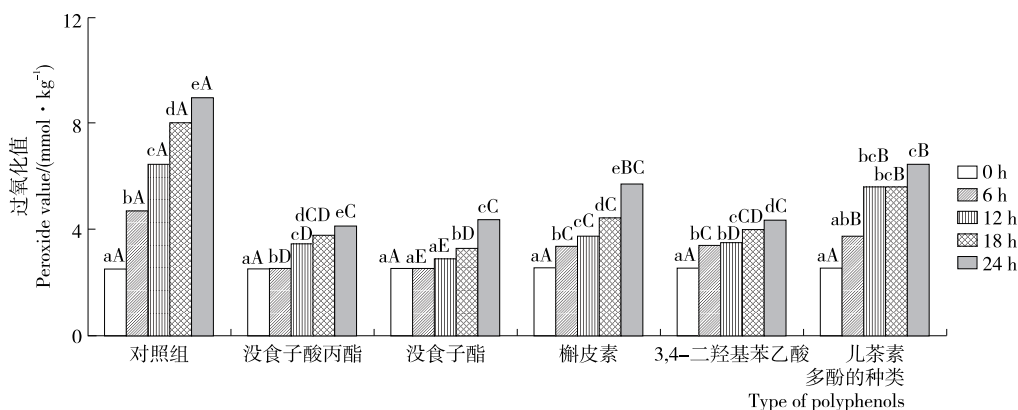
Figure 1 Effect of polyphenols on the acid value of camellia oil under different heating conditions at 180 °C

2.2.2 过氧化值 由图2可知,加热时间为0 h时,油茶籽油的过氧化值为2.53 mmol/kg,随着加热时间的增加,对照组及添加了多酚的油茶籽油的过氧化值都呈现增长的趋势,但均未超过国际法典委员会规定的标准10 mmol/kg。在同等加热条件下,添加5种多酚的油茶籽油的过氧化值均小于对照组,说明添加的外源多酚在加热过程中能抑制油茶籽油初级氧化产物的生成。其中,加热6 h后的添加了没食子酸丙酯和没食子酸的油茶籽油的过氧化值与未加热时相比没有发生明显的变化,说明这期间由于多酚的抗氧化性质,抑制了氢过氧化物的合成,使得氢过氧化物的分解和挥发速率等于合成速率;之后随着加热时间的增加,5种多酚的油茶籽油的过氧化值逐渐升高,说明该期间氢过氧化物的生成速率大于分解和挥发速率。加热24 h后,与空白组相比过氧化值的减少量以没食子酸丙酯最大,随后为3,4-二羟基苯乙酸、没食子酸、槲皮素、儿茶素。没食子酸丙酯最能体现出对油茶籽油初级氧化产物形成的抑制。

2.2.3 *p*-茴香胺值 由图3可知:随着加热时间的增加,

对照组和添加了多酚的油茶籽油的 *p*-茴香胺值均呈现增长的趋势。加热6 h后,对照组油茶籽油的 *p*-茴香胺值从7.74增加到了31.44。这可以解释为油茶籽油的初级氧化产物在高温下极其不稳定,在加热初期会进一步分解为二次氧化产物,醛类化合物高速累积;加热6~24 h期间,醛类化合物的分解速度增加导致 *p*-茴香胺值增加缓慢^[12]。加热24 h时,添加了没食子酸丙酯的油茶籽油又有减少的趋势($P < 0.05$),可能是由于醛、酮类次级氧化产物的分解速率大于合成速率。

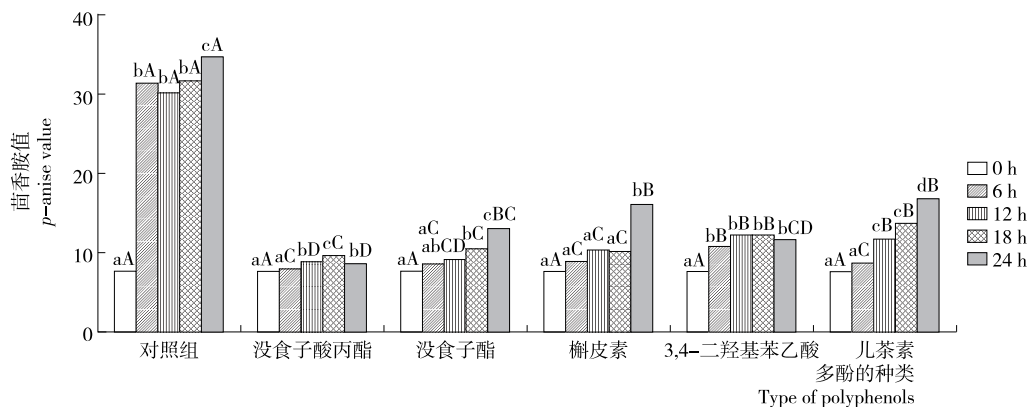
在加热过程中,添加外源多酚的油茶籽油与对照组油茶籽油相比,*p*-茴香胺值均明显减少($P < 0.05$),说明多酚抑制了油茶籽油初级氧化产物的进一步分解。加热6 h时,添加5种多酚的油茶籽油的 *p*-茴香胺值与对照组相比都有显著性的减小;加热24 h后,添加了没食子酸丙酯、没食子酸、槲皮素、3,4-二羟基苯乙酸、儿茶素的油茶籽油的 *p*-茴香胺值分别增加了0.84,5.45,8.45,3.85,9.05。说明多酚在高温加热条件下能发挥其抗氧化活性,抑制次级氧化产物的形成^[13]。其中,没食子酸丙酯对油



小写字母不同表示组内在不同时间差异显著($P < 0.05$),大写字母不同表示组间差异显著($P < 0.05$)

图2 在180 °C加热不同时间条件下多酚对油茶籽油过氧化值的影响

Figure 2 Effect of polyphenols on the peroxide value of camellia oil under different heating conditions at 180 °C



小写字母不同表示组内在不同时间差异显著($P < 0.05$),大写字母不同表示组间差异显著($P < 0.05$)

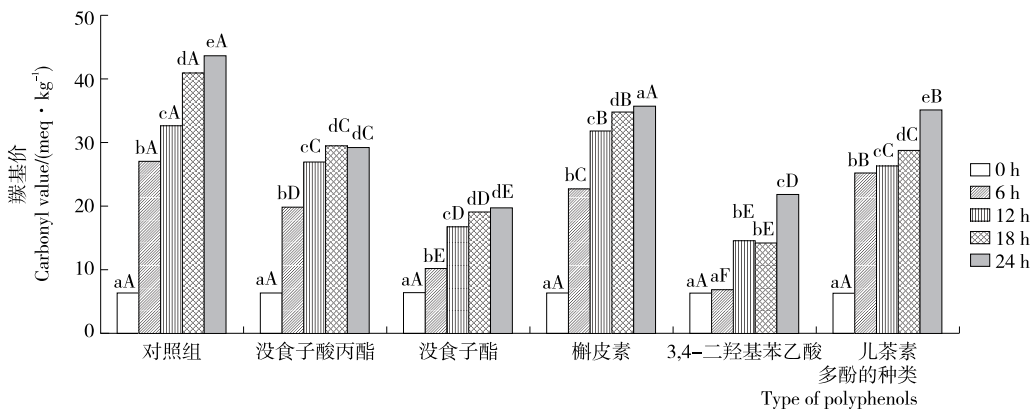
图 3 在 180 °C 加热不同时间条件下多酚对油茶籽油 p -茴香胺值的影响

Figure 3 Effect of polyphenols on the anisidine value of camellia oil under different heating conditions at 180 °C

茶籽油次级氧化产物的生成起到了较强的抑制作用,儿茶素对油茶籽油次级氧化产物的生成的抑制作用最弱。

2.2.4 羰基价 由图 4 可知:加热时间为 0 h 时,油茶籽油的羰基价为 6.22 meq/kg,随着加热时间的增加,油茶籽油的羰基价呈增长的趋势,但均未超过 GB 7102.1—2003 规定羰基价最大值 50 meq/kg。添加多酚可以抑制羰基化合物的生成,因此在不同的加热条件下添加 5 种多酚的油茶籽油的羰基价与对照组相比均有不同程度的减

小。加热 0~18 h,3,4-二羟基苯乙酸抑制羰基化合物生成的能力优于其他 4 种多酚;加热 18~24 h,没食子酸抑制羰基化合物的生成能力优于其他 4 种多酚。加热 24 h 时,添加了没食子酸丙酯、没食子酸、槲皮素、3,4-二羟基苯乙酸、儿茶素的油茶籽油的羰基价分别增加了 23.01, 13.52, 29.53, 15.73, 28.94 meq/kg。因此,3,4-二羟基苯乙酸和没食子酸对羰基化合物的抑制作用较强,儿茶素和槲皮素对羰基化合物的抑制能力较弱。



小写字母不同表示组内在不同时间差异显著($P < 0.05$),大写字母不同表示组间差异显著($P < 0.05$)

图 4 在 180 °C 加热不同时间条件下多酚对油茶籽油羰基价的影响

Figure 4 Effect of polyphenols on the carbonyl value of camellia oil under different heating conditions at 180 °C

3 结论

添加多酚的油茶籽油的诱导时间随浓度的增加而延长,5 种外源多酚的抗氧化性强弱依次是:没食子酸丙酯>没食子酸>3,4-二羟基苯乙酸>槲皮素>儿茶素。多酚的抗氧化性可能与多酚的结构、酚羟基的数量、多酚的用量、在油脂中的溶解性等因素有关。在油茶籽油加热过程中,添加了 5 种多酚的油茶籽油的酸值、过氧化值、 p -茴香胺值、羰基价均与对照组相比均发生了明显的减少($P < 0.05$),说明添加多酚可以抑制油茶籽油酸值、

过氧化值、 p -茴香胺值、羰基价的增加。由于过氧化值和羰基价随加热时间的增加有较明显的增加,可以作为衡量加热油和煎炸油质量的重要指标,因此,5 种酚类物质均可以提高加热油的品质,延缓油脂氧化。但在高温条件下多酚延缓油茶籽油氧化的机制还有待进一步研究。

参考文献

- [1] 龙奇志,钟海雁,李阳,等. 茶油深层煎炸稳定性的研究[J]. 中国食品学报, 2012, 12(4): 208-213.

(下转第 71 页)

- [8] 毛祥, 黄丹, 沈才萍, 等. 酱香型大曲中产淀粉酶菌的分离鉴定及发酵特性研究[J]. 中国酿造, 2015, 34(12): 24-27.
- [9] 姚万春, 唐玉明, 张正英, 等. 泸型陈曲贮存期微生物酶类的变化及酿造效果[J]. 酿酒科技, 1996(4): 19-20.
- [10] 唐玉明, 廖建民, 姚万春, 等. 浓香型曲药功能菌选育及利用研究[J]. 酿酒科技, 1998(3): 22-24.
- [11] 廖建民, 唐玉明, 姚万春, 等. 浓香型曲药微生物的分离与筛选研究简报[J]. 酿酒, 2000(1): 36-38.
- [12] 李兰, 杨天佑, 代雪原, 等. 白酒大曲中产淀粉酶细菌的快速分离[J]. 河南科技学院学报, 2009, 37(2): 42-44.
- [13] MOHSEN F N, DILEEP D, DEEPI D, et al. Purification and characterization of an extracellular α -amylase from *Bacillus subtilis* AX20[J]. Protein Expression and Purification, 2005, 41(6): 349-354.
- [14] 林梦丹, 王国增, 叶秀云, 等. 产 α -淀粉酶海洋微生物的筛选及酶学性质研究[J]. 中国食品学报, 2017, 17(2): 77-84.
- [15] 王福荣, 唐景春. 耐高温 α -淀粉酶活力测定法的研究[J]. 食品与发酵工业, 1995(2): 27-31.
- [16] CHEN Jian-qiang, MENG Xiu-ping, ZHANG Yun, et al. Over-expression of OsDREB genes lead to enhanced drought tolerance in rice[J]. Biotechnology Letters, 2008, 30(12): 2 191-2 198.
- [17] PI Bo-rui, YU Dong-liang, DAI Fang-wei, et al. A genomics based discovery of secondary metabolite biosynthetic gene clusters in *Aspergillus ustus* [J]. PloS One, 2015, 10(2): e0116089.
- [18] 东秀珠, 蔡妙英. 常见细菌系统鉴定手册[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 364-398.
- [19] 布坎南, 吉本斯. 伯杰氏细菌鉴定手册[M]. 9 版. 北京: 科学出版社, 1984: 7-15.
- [20] 李刚, 孙俊良, 葛晓虹, 等. 碳源对枯草芽孢杆菌产 α -淀粉酶的影响[J]. 食品与机械, 2010, 26(5): 13-14, 18.
- [21] 张琪, 朱丹, 牛广财, 等. 纳豆芽孢杆菌发酵黑豆豉的前发酵工艺优化[J]. 食品与机械, 2019, 35(10): 179-183.
- [22] 唐鑫, 夏延斌, 吴灿. 植物乳杆菌发酵盐渍辣椒汁培养基及其条件的优化[J]. 食品与机械, 2013, 29(3): 66-71.
- [23] 潘婉舒, 彭杨, 杜大钊, 等. 醋酸菌麸曲制备工艺的优化[J]. 食品与机械, 2018, 34(10): 206-211.
- [24] 盛亚男, 王长远, 张舒, 等. 绿豆多酚提取工艺优化及抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2019, 35(10): 193-196.
- [25] 田艳, 段晓嫣, 邓放明. 纤维素酶协同超声波辅助乙醇提取红肉火龙果色素工艺的优化[J]. 食品与机械, 2019, 35(9): 173-180.
- [26] 唐丽江, 王振华, 王迪. 高产淀粉酶芽孢杆菌菌株的筛选[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(12): 5 362-5 363, 5 371.
- [27] 蔡高磊, 张凡, 欧阳友香, 等. 贝莱斯芽孢杆菌(*Bacillus velezensis*)研究进展[J]. 北方园艺, 2018(12): 162-167.
- [28] DUNLAP C A, KIM S J, KWON S W, et al. *Bacillus velezensis* is not a later heterotypic synonym of *Bacillus amyloliquefaciens*; *Bacillus methylotrophicus*, *Bacillus amyloliquefaciens* subsp. *plantarum* and '*Bacillus oryzicola*' are later heterotypic synonyms of *Bacillus velezensis* based on phylogenomics[J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2016, 66(3): 1 212-1 217.
- [29] GAO Zhen-feng, ZHANG Bao-jun, LIU Hui-ping, et al. Identification of endophytic *Bacillus velezensis* ZSY-1 strain and antifungal activity of its volatile compounds against *Alternaria solani* and *Botrytis cinerea* [J]. Biological Control, 2017, 105: 27-39.
- (上接第 64 页)
- [2] KAROU I J, DHIFI W, JEMIA M B, et al. Thermal stability of corn oil flavoured with *Thymus capitatus* under heating and deep-frying conditions[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91(5): 927-933.
- [3] MALHEIRO R, RODRIGUES N, MANZKE G, et al. The use of olive leaves and tea extracts as effective antioxidants against the oxidation of soybean oil under microwave heating[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 44: 37-43.
- [4] 朱启思, 钟国才, 王亚军, 等. 复合天然抗氧化剂延长储备花生油储存期的效果研究[J]. 粮食储藏, 2014, 43(1): 33-36.
- [5] 梁永铭, 周波, 王进英, 等. 采用 Rancimat 法评价茶油多酚对茶油稳定性的影响[J]. 食品与机械, 2014, 30(6): 54-58.
- [6] 廖义秀, 钟海雁. 茶油贮藏的稳定性及高效液相色谱分析[J]. 食品与机械, 2013, 29(1): 173-176.
- [7] 戚聿妍. 亚临界水提取芝麻粕中酚类化合物及水解芝麻蛋白的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016: 36-42.
- [8] 翟柱成, 吴克刚, 柴向华, 等. 天然抗氧化剂对葵花籽油抗氧化作用的研究[J]. 食品工业科技, 2010, 31(3): 148-150.
- [9] 张红雨, 陈德展. 酚类抗氧化剂清除自由基活性的理论表征与应用[J]. 生物物理学报, 2000(1): 1-9.
- [10] 苏怡, 周鲁, 左之利, 等. 应用量子化学方法研究茶多酚类抗氧化剂的构效关系[J]. 天然产物研究与开发, 2001(6): 19-21.
- [11] 周旭. 脂溶性天然抗氧化剂在葡萄籽油和核桃油中的应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016: 52-62.
- [12] MALHEIRO R, RODRIGUES N, MANZKE G, et al. The use of olive leaves and tea extracts as effective antioxidants against the oxidation of soybean oil under microwave heating[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 44: 37-43.
- [13] NOR F M, MOHAMED S, IDRIS N A, et al. Antioxidative properties of *Curcuma longa* leaf extract in accelerated oxidation and deep frying studies[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2009, 86(2): 141-147.