

植物油中特丁基对苯二酚的保鲜效果

韩焕美*, 何桂华, 郑新华, 张爱霞, 陈 晔, 王 乐

(济南出入境检验检疫局, 济南 250014)

摘要: **目的** 研究特丁基对苯二酚(tert-butyl hydroquinone, TBHQ)对植物油脂的抗保鲜效果及其降解产物的危害。**方法** 对比分析添加和未添加 TBHQ 的油脂在存储过程中酸价、过氧化值的数值变化; 模拟储存条件, 检测储存不同时间段 TBHQ 及其衍生物的含量。**结果** 添加和未添加 TBHQ 的油脂的酸价数值, 随着时间延长, 酸价数值共同呈上升趋势但幅度变化极小, 过氧化值虽然数值共同呈上升趋势, 但是前者数值明显低于后者数值; 检测不同时间段 TBHQ 含量变化情况, 发现其含量逐渐降低, 出现 4 个未知吸收峰且其吸收强度逐渐增强。**结论** 过氧化值的数值的变化可以量化 TBHQ 保鲜效果, 而酸价则不可以; TBHQ 有至少 4 种降解产物, 其一确定为特丁基对苯二醌。

关键词: 特丁基对苯二酚; 植物油; 保鲜

Preservation effects of tert-butyl hydroquinone in edible oils

HAN Huan-Mei*, HE Gui-Hua, ZHENG Xin-Hua, ZHANG Ai-Xia, CHEN Xi, WANG Le

(Jinan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Jinan 250014, China)

ABSTRACT: Objective To study preservation effect and hazard of tert-butyl hydroquinone (TBHQ) in edible oils
Method Comparative analysis was carried out with and without TBHQ in plant oils during storage, using acid value and peroxide value as the parameters. The content of TBHQ and its derivatives were detected in different time periods.
Results The acid value of the samples were both increased in oils with and without TBHQ, but upward trend in the former was significantly lower than the latter. The content of TBHQ gradually reduced by detection of its content in different time periods, and 4 unknown absorption peaks appeared with their absorption intensity gradually increased.
Conclusion The change of peroxide value but not acid value could be measured of TBHQ preservation effect. There were at least 4 kinds of degradation products of TBHQ and one of products was 2-tert-butyl-1,4-benzoquinone.
KEY WORDS: tert-butyl hydroquinone; edible oil; preservation

1 引言

特丁基对苯二酚(tert-butyl hydroquinone, TBHQ)作为抗氧化剂, 具有高效、低毒、相对热稳定等优势而被广泛应用于食品和饲料的抗氧化中^[1-5]。目前, 在生物体内

TBHQ 及其代谢物的毒性和毒理日益受到关注^[4-10]。但 TBHQ 在进入生物体之前, 受周围环境的影响容易导致结构发生变化, 最常见的是受光、热、空气、金属离子、塑料包装、其他添加剂及化学残留等影响而被氧化^[11,12]。TBHQ 在生物体外的降解产物和规律, 文献报道较少。抗

基金项目: 山东出入境检验检疫局科技项目(SK201358)

Fund: Supported by the Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of Science and Technology Projects (SK201358)

*通讯作者: 韩焕美, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 95710044@qq.com.

*Corresponding author: HAN Huan-Mei, Ph.D., Senior Engineer, Jinan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.5812, East Erhuan Road, Jinan 250014, China. E-mail:95710044@qq.com.

氧化剂类添加剂, 或者能中断氧化过程中的链式反应, 阻止氧化过程进一步进行, 或者破坏、减弱氧化酶的活性, 使其不能催化氧化反应的进行, 再或者是与能催化及引起氧化反应的物质反应使其失活。总之, 不管 TBHQ 的作用机制如何, 该化合物的结构本身在光照和热作用下发生了变化^[13]。TBHQ 在生物体外的这类代谢物, 其结构、检测方法、化学性质、风险评估等都有待于探索研究。本文的研究目的就是检测分析 TBHQ 衍生物。

目前, 食品中抗氧化剂的检测方法已成熟, 但其作为抗氧化剂在食用植物油中的储存过程中受周围环境影响降解规律、降解产物等尚无定论。本文的研究内容虽然是初步探索, 仍具有重要的现实应用和学术价值。

2 材料与方法

2.1 试剂材料与仪器设备

Agilent1260 series 液相色谱仪, 配有 FLD 检测器(美国安捷伦公司); 分析天平(感量为 0.1 mg, 瑞士梅特勒-托利多公司); Milli-Q 纯水器(美国 Millipore 公司); IKA-KS130 型振荡器(德国 IK 公司)。

TBHQ 标准品: 纯度为 99.6%, 购于 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司。

乙腈(色谱纯, 默克化工技术有限公司); 冰乙酸、三氯甲烷、乙醚、95%乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水系统制备, 0.22 μm 有机相滤膜(上海精密仪器仪表有限公司), Waters XTerra RP-C₁₈ 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm, Waters 公司)。

市购花生调和油(胡姬花生调和油)、花生油(龙大花生油)。花生调和油添加和未添加 TBHQ 的油样简单命名为 sam1-within 和 sam1-without, 花生油的样品相应命名为 sam2-within 和 sam2-without。

2.2 酸价和过氧化值

将 sam1-within、sam1-without、sam2-within 和 sam2-without 分别置于塑料油桶中, TBHQ 添加量参照 GB 2760-2014^[14]规定的最大添加量。然后, 分别将 4 种油样放置于阳光通风处照射, 每 15 d 混匀后取一次油样, 参照 GB/T 5009.37-2003《食用植物油卫生标准的分析方法》^[15]中酸价和过氧化值的测定方法对花生调和油和花生油的酸价和过氧化值的进行容量法检测, 每个样品做 6 平行。同时, 该油样进行 TBHQ 含量及降解产物含量检测。

2.3 标准溶液配制

TBHQ 标准溶液: 全部转移 TBHQ 粉剂 25 mg 置于 10 mL 容量瓶中, 加乙腈适量使溶解, 再加乙腈稀释至刻度, 摇匀, 浓度为 2500 μg/mL。

TBHQ 标准曲线: 精确移取不同体积的标准溶液于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈稀释至刻度, 摇匀。制成质量浓度为

0、0.1、0.2、0.5、1、2 μg/mL 混合标准溶液系列。在设定色谱条件下, 分别取 10 μL 进行液相色谱(HPLC)分析。以标准系列质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。

2.4 油脂前处理及测定

精密称取样品约 2.000 g, 加入 10 mL 正己烷溶解, 然后用 20 mL 饱和正己烷的乙腈萃取, 振荡, 静止分层后取乙腈层, 重复萃取 1 次, 合并乙腈层萃取液, 定容至 50 mL, 过 0.45 μm 滤膜后上机检测。参照 GB/T 21927-2008《食品中叔丁基对苯二酚的测定——高效液相色谱法》^[16]检测油样中的 TBHQ 含量。

2.5 液相色谱条件

色谱柱, Waters XTerra RP-C₁₈(4.6 mm×250 mm, 5 μm), 流动相: 乙腈(A)-H₂O(含体积分数 0.4%冰乙酸, B), 洗脱体积比: 60:40(A:B, V:V); 流速: 1 mL/min; 柱温: 40 °C; 激发波长: 293 nm, 发射波长: 332 nm; 进样体积: 10 μL。

3 结果与分析

3.1 TBHQ 对油脂保鲜效果的指标量化

3.1.1 TBHQ 对油脂酸价的影响

对 4 个样品依据 GB/T 5009.37-2003^[15]酸价测定方法测定酸价, 每个样品做 6 平行, 包括过氧化值的空白试验, 其平均值的变化作为衡量 TBHQ 对植物油保鲜效果的量化指标, 结果变化趋势如图 1。

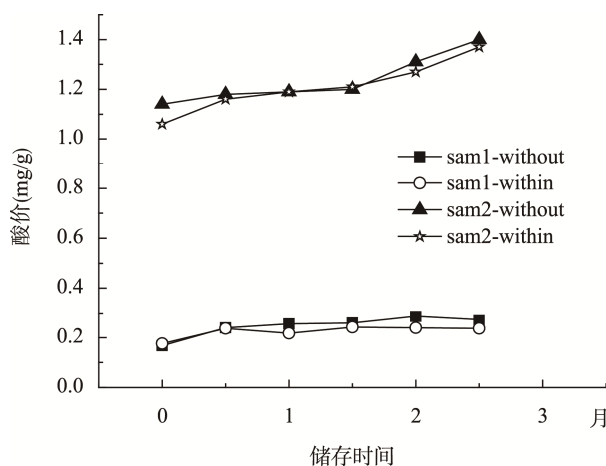


图 1 油脂中酸价的变化趋势

Fig. 1 The trend of acid value in oils during the different periods

分析图 1 可知, 添加了 TBHQ 的油脂的酸价数值比未添加 TBHQ 的油脂的酸价数值略小, 随着时间延长, 酸价数值共同呈上升趋势, 但是幅度不大。同时, 不难看出, 油样中酸价数值较高时即使加入 TBHQ, 在存储过程中, 其酸价数值也没有降低的趋势, 这说明 TBHQ 并没有使腐败的油脂复原的能力; 对于相对较新鲜的油脂样品, TBHQ

的添加对酸价数值的稳定有一定的贡献。

3.1.2 TBHQ 对油脂过氧化值的影响

过氧化值表示油脂或脂肪酸等被氧化程度的一种指标,用于说明样品是否因已被氧化而变质。食用过氧化值超标的食品可能引起腹泻,损害肝脏。油脂氧化后生成过氧化物、醛、酮等,氧化能力较强,能将碘化钾氧化成游离碘,因此可用硫代硫酸钠来滴定。过氧化值可以衡量油脂酸败程度,一般来说过氧化值越高其酸败就越严重,因为

油脂氧化酸败产生的一些小分子物质在体内对人体产生不良的影响,如产生自由基,所以过氧化值太高的油对身体不好。但是,有文献研究证实,随着油脂被氧化,过氧化值会上升,上升的速度与氧化速度有关,然后随着过氧化物的分解过氧化值会下降。过氧化值测定结果记录见表1和表2(0-新购置的油样,1、2、3、4、5依次是油样放置于塑料油桶中阳光下曝晒15、30、45、60、75 d时的样品,within——添加了TBHQ的,without——未添加)。

表1 花生调和油(sam1)在不同时间段的过氧化值
Table 1 Results of peroxide value of sam1 oil at different time

时间段	过氧化值	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD(%)
0	未添加	0.112	0.11	0.112	0.112	0.109	0.112	0.111	0.121
	添加	0.113	0.119	0.115	0.114	0.113	0.114	0.115	0.205
1	未添加	0.184	0.179	0.189	0.184	0.182	0.186	0.184	0.311
	添加	0.134	0.139	0.141	0.135	0.144	0.141	0.139	0.351
2	未添加	0.224	0.23	0.232	0.229	0.231	0.233	0.230	0.291
	添加	0.147	0.144	0.145	0.149	0.142	0.145	0.145	0.221
3	未添加	0.265	0.281	0.31	0.3	0.277	0.283	0.286	1.488
	添加	0.165	0.173	0.178	0.165	0.169	0.165	0.169	0.491
4	未添加	0.291	0.308	0.285	0.281	0.293	0.286	0.291	0.869
	添加	0.171	0.168	0.17	0.165	0.167	0.172	0.169	0.241
5	未添加	0.282	0.305	0.3	0.299	0.288	0.293	0.295	0.776
	添加	0.174	0.168	0.177	0.184	0.178	0.169	0.175	0.548

表2 花生油在不同时间段的过氧化值结果
Table 2 Results of peroxide value of sam2 oil at different time

时间段	酸价	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD(%)
0	未添加	0.183	0.190	0.200	0.179	0.18	0.181	0.186	0.812
	添加	0.170	0.174	0.171	0.169	0.14	0.18	0.167	1.397
1	未添加	0.229	0.228	0.235	0.228	0.232	0.241	0.232	0.512
	添加	0.208	0.215	0.218	0.212	0.217	0.207	0.213	0.462
2	未添加	0.238	0.234	0.238	0.225	0.224	0.233	0.232	0.616
	添加	0.228	0.217	0.218	0.216	0.223	0.217	0.220	0.471
3	未添加	0.264	0.269	0.253	0.265	0.257	0.267	0.263	0.619
	添加	0.252	0.235	0.232	0.246	0.247	0.242	0.242	0.761
4	未添加	0.256	0.259	0.251	0.264	0.262	0.258	0.258	0.459
	添加	0.253	0.246	0.241	0.252	0.248	0.244	0.247	0.463
5	未添加	0.288	0.27	0.262	0.264	0.276	0.264	0.271	0.993
	添加	0.249	0.25	0.248	0.249	0.247	0.247	0.248	0.121

依据表 1 和表 2 绘制食用植物油样品在储存过程中过氧化值的变化趋势, 如图 2 所示。添加了 TBHQ 的油脂的过氧化值比未添加 TBHQ 的油脂的过氧化值数值小, 随着时间延长, 虽然数值共同呈上升趋势, 但是其数值一直低于未添加 TBHQ 的油脂的过氧化值的数值, 尤其是比较新鲜的油脂(酸价和过氧化值初始值很低的油脂), TBHQ 抗氧化效果明显。因此, 可以判断 TBHQ 在食用植物油方面具有良好的保鲜效果。结合图 1 和图 2 可以看出, 酸价数值高的油样对应的其过氧化值的数值也比较高, 而且都呈平缓上升趋势, 进一步说明了 TBHQ 对已经存在的过氧化物的清除力是有限的, 其抗氧化作用描述为: TBHQ 与油样中的自由基或过氧键相互作用, 终止了油样中过氧自由基的链式反应, 而 TBHQ 转化为未知化合物。总之, 过氧化值的数据证实 TBHQ 具有一定的抗氧化效果可使油脂保持新鲜, 但是对已经腐败的油脂则无能为力。

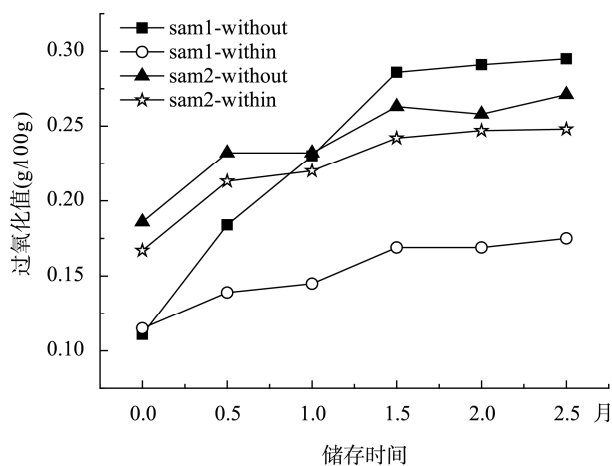


图 2 油脂中过氧化值的变化趋势

Fig. 2 The trend of peroxide value in oils during the different periods

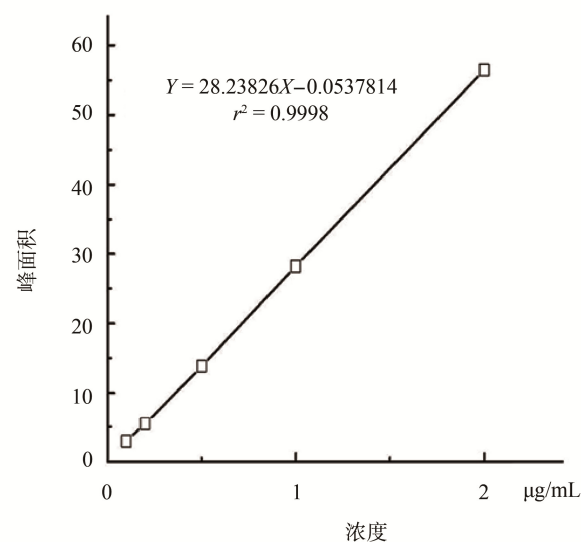
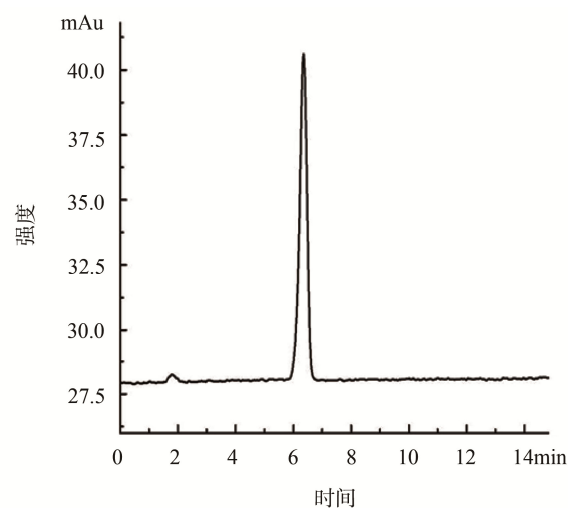


图 3 TBHQ 标准样品的液相色谱图及线性曲线

Fig. 3 Standard chromatogram of TBHQ and its linear curve along with correlation coefficient

3.2 TBHQ 在油脂中的降解趋势

3.2.1 TBHQ 的标准曲线及线性

TBHQ 对照品的色谱图如图 4, 线性方程为 $Y=28.23826X-0.0527814$, 相关系数 $r^2=0.99998$ 。线性范围均为 $0.1\sim 2\ \mu\text{g/mL}$; 最低检出限为 $0.5\ \text{mg/kg}$ (见图 3)。

3.2.2 TBHQ 及其降解产物在油脂中含量的变化趋势

将 4 种油样放置在通风光照处, 加速其酸化腐败, 检测不同时间段 TBHQ 含量变化情况, 发现其含量是逐渐降低的, 且随着时间的延长, 逐渐出现了 4 个吸收峰, 保留时间分别为: 5.04、3.83、2.38、1.86 min, 将其编号分别为 1、2、3、4(见图 4)。其中 2 峰的吸收峰面积逐渐增加的, 变化最明显; 1 峰和 3 峰也呈逐渐增加趋势, 但变化较缓慢; 4 峰的极性较大, 基本随死体积流出, 初始时变化并不明显, 油脂样品曝晒一段时间后才缓慢出现。

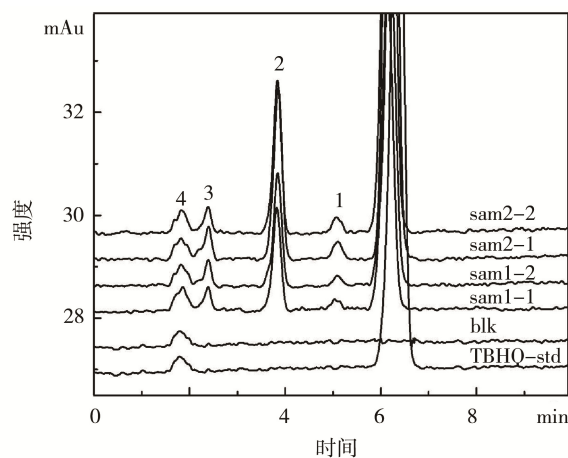


图 4 油脂中 TBHQ 及其降解产物色谱图

Fig. 4 Chromatogram of TBHQ and its derivatives

从反相色谱柱出峰顺序可初步判断,各个吸收峰对应的化合物的极性大小顺序为TBHQ>1>2>3>4。为了能有效对这4种化合物定性,又借助液相色谱-质谱法(LC-MS)、液相色谱-质谱联用法(LC-MS/MS)、气相色谱质谱法(GC-MS)等手段,最终确定2对应的化合物是特丁基对苯二醌,其余3种还需要更深入的研究探索。

4 讨论与结论

诸多文献报道, TBHQ 是一种高效的、通用的油脂抗氧化剂,本身具有热稳定性,最高承受温度可达 230 °C 以上,但是这并不意味着 TBHQ 用于方便面、糕点及其他油炸食品就是无害的。这是因为面制品的营养成分或者添加剂中的具有氧化性的成分在热加工的过程中,与 TBHQ 发生复杂反应。在本文研究过程中发现,油脂中的 TBHQ 在贮藏过程中受光照和空气的影响生成了至少 4 种未知化合物,其一为特丁基对苯二醌。因此,明确了解 TBHQ 在存储和使用过程中发生的生物化学变化及其产物,仍需大量而系统的研究工作。

总之,在食用植物油中添加 TBHQ,模拟油脂储存条件,同时检测酸价、过氧化值的变化趋势,发现酸价不能作为衡量抗氧化剂保鲜效果的有效指标,而过氧化值可以。在此过程中,发现 TBHQ 本身不能有效清除氧或吸收氧,通过与油脂中自由基或过氧键反应而起作用,由此可知 TBHQ 应尽早加入到油脂中去,因为 TBHQ 具有一定的抗氧化作用能使得油脂保持新鲜但是不能使已酸败的油脂复原。

参考文献

- [1] Okubo T, Yokoyama Y, Kano K, *et al.* Cell death induced by the phenolic antioxidant tert-butylhydroquinone and its metabolite tert-butylquinone in human monocytic leukemia U937 cells [J]. *Food Chem Toxicol*, 2003, 41: 679-688.
- [2] Hirokazu H, Mitsuhiro O, Kiyoe O, *et al.* COX-3: a splice variant of cyclooxygenase-1 in mouse neural tissue and cells [J]. *Mol Brain Res*, 2003, 119: 125-131.
- [3] Mohamed H, Abdel W. Influence of p-coumaric acid on doxorubicin-induced oxidative stress in rat's heart [J]. *Pharm Res*, 2003, 47: 509-515.
- [4] 周鑫, 黄毅, 李延森, 等. 叔丁基对苯二醌对热应激小鼠肝脏氧化损伤的缓解作用[J]. *动物营养学报*, 2014, 26(9): 2779-2788.
Zhou X, Huang Y, Li YS, *et al.* Tert-butylhydroquinone: preventive effects on heat stress-induced oxidative damage in liver of mice [J]. *Chin J Animal Nut*, 2014, 26(9): 2779-2788.
- [5] 潘玉雷, 高哲, 纪殊晶, 等. 油性抗氧化剂脂肪酰表儿茶素的合成及其清除自由基活性[J]. *中国食品添加剂*, 2013, 2: 70-75.
Pan YL, Gao Z, Ji SJ, *et al.* An oil-soluble antioxidant aliphatic acyl epicatechin synthesis and its free radical scavenging activity [J]. *China Food Addit*, 2013, 2: 70-75.
- [6] 郝鹏鹏, 倪晋仁, 孙卫玲. 叔丁基对苯二醌两种代谢物的代谢动力学[J]. *食品科学*, 2012, 33(3): 220-224.
Hao PP, Ni JR, Sun WL. Metabolic kinetics of two metabolites from tertiary butyl- hydroquinone [J]. *Food Sci*, 2012, 33(3): 220-224.
- [7] 徐歆, 毛予龙, 黄琴, 等. 特丁基对苯二醌对高脂日粮小鼠抗氧化功能的影响[J]. *营养学报*, 2012, 34(1): 89-91.
Xu X, Mao YL, Huang Q, *et al.* Effect of TBHQ on the antioxidant ability of mice with high-fat diet [J]. *Acta Nutr Sin*, 2012, 34(1): 89-91.
- [8] Christian P, Liliane M. Quantification of synthetic phenolic antioxidants in dry foods by reversed-phase HPLC with photodiode array detection [J]. *Food Chem*, 2002, 77: 93-100.
- [9] Yang MH, Lin HJ, Choong YM. A rapid gas chromatographic method for direct determination of BHA, BHT and TBHQ in edible oils and fats [J]. *Food Res Int*, 2002, (35): 627-633.
- [10] 林福全, 许文, 周妙妮, 等. 核因子 E2p45 相关因子 2 核转位对黑素细胞生物学活性的影响[J]. *中华皮肤科杂志*, 2013, 46(8): 574-578.
Lin FQ, Xu W, Zhou MN, *et al.* Effect of nuclear translocation of E2p45 related factor 2 on the biological activity of melanocytes [J]. *Chin J Dermatol*, 2013, 46(8): 574-578.
- [11] 章慧芳, 何萍. 食用植物油抗氧化剂特丁基对苯二醌含量测定[J]. *粮食与油脂*, 2007, 7: 1-4.
Zhang HF, He P. Determination of TBHQ in edible vegetable oils [J]. *J Chin Grain Oil*, 2007, 7:1-4.
- [12] 陈海燕, 朱文亮, 郝明浩, 等. PG、TBHQ、BHA 和 BHT4 种常见抗氧化剂部分稳定性的研究[J]. *粮油加工*, 2014, 7: 44-46.
Chen HY, Zhu WL, Li MH, *et al.* Stability Properties of Common Antioxidants of PG, TBHQ, BHA and BHT [J]. *Cereals Oils Proc*, 2014, 7: 44-46.
- [13] 李军, 毕艳兰, 杨会芳, 等. 加热条件下大豆油中 TBHQ 的挥发、转化规律及其对大豆油品质的影响[J]. *食品科学*, 2014, 35(14): 106-112.
Li J, Bi YL, Yang HF, *et al.* Volatilization and transformation rules of tbhq and its effect on the quality of soybean oil under heating condition [J]. *Food Sci*, 2014, 35 (14): 106-112.
- [14] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
GB 2760-2014 National food safety standard-Standard for uses of food additives [S].
- [15] GB/T 5009.37-2003 食用植物油卫生标准的分析方法[S].
GB/T 5009.37-2003 Method for analysis of hygienic standard of edible oils [S].
- [16] GB/T 21927-2008 食品中叔丁基对苯二醌的测定-高效液相色谱法[S].
GB/T 21927-2008 Determination of tertiary butyl-hydroquinone in foods-High- performance of liquid chromatography [S].

(责任编辑: 金延秋)

作者简介



韩焕美, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 95710044@qq.com.