

不同抗氧化剂对红松籽油的氧化抑制作用

高小明¹, 叶红玲^{2*}, 赵玉琪¹, 赵化银³, 柳刚³

(1. 合肥工业大学食品与生物工程学院, 合肥 230009; 2. 安庆职业技术学院园林园艺系, 安庆 246003;
3. 安徽詹氏食品股份有限公司, 宁国 242300)

摘要: **目的** 探究 3 种抗氧化剂对红松籽油的氧化抑制效果。**方法** 采用石油醚浸提法提取红松籽油, 以酸价和过氧化值为评价指标, 在加速氧化条件下研究了 L-抗坏血酸棕榈酸酯、茶多酚棕榈酸酯、脂溶性迷迭香提取物三种抗氧化剂对红松籽油氧化稳定性的影响。**结果** 3 种抗氧化剂均能不同程度延缓红松籽油氧化酸败进程, 抑制效果与抗氧化剂的添加量基本呈正相关; L-抗坏血酸棕榈酸酯(添加量为 0.15 g/kg)抑制红松籽油酸价上升的能力最强, 而脂溶性迷迭香提取物(添加量为 0.60 g/kg)在延缓过氧化物的产生表现出更大优势。**结论** 选择添加 0.15 g/kg L-抗坏血酸棕榈酸酯可以更好地用于食用红松籽油的抗氧化。**关键词:** 抗氧化剂; 红松籽油; 氧化稳定性

Oxidation inhibition of different antioxidants on red pine seeds oil

GAO Xiao-Ming¹, YE Hong-Ling^{2*}, ZHAO Yu-Qi¹, ZHAO Hua-Yin³, LIU Gang³

(1. College of Biology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. Department of Horticulture and Landscape, Anqing Vocational and Technical College, Anqing 246003, China;
3. Anhui Zhanshi Food Co., Ltd., Ningguo 242300, China)

ABSTRACT: Objective To explore the antioxidation of 3 antioxidants on red pine seeds oil. **Methods** The red pine seeds oil was extracted by petroleum ether extraction. Taking acid value and peroxide value as evaluation indexes, the effect of 3 antioxidants (L-ascorbic palmitate, tea polyphenols palmitate and lipid-soluble rosemary extract) on the oxidative stability of red pine seeds oil extracted by petroleum ether was evaluated under accelerated oxidation conditions. **Results** Three antioxidants could all reduced the oxidation and rancidity process in varying degrees, and the inhibition effect was almost positively correlated with the addition of antioxidants. The antioxidative activity of 0.15 g/kg ascorbic palmitate was the best when considering acid value as an evaluation index and the antioxidative activity of 0.60 g/kg lipid-soluble rosemary extract offered significant advantages when considering peroxide value as an evaluation index. **Conclusion** The 0.15 g/kg ascorbic palmitate is chose better as antioxidant of red pine seeds oil. **KEY WORDS:** antioxidant; red pine seeds oil; oxidative stability

基金项目: 合肥工业大学企业博士后项目(W2017JSKF0044)、安徽省教育厅高校自然科学研究重点项目(KJ2017A783)

Fund: Supported by the Postdoctoral Project of Hefei University of Technology (W2017JSKF0044) and the Key Natural Science Research Project of Anhui Education Department (KJ2017A783)

*通讯作者: 叶红玲, 硕士, 讲师, 主要研究方向为农产品深加工。E-mail: yehongling@aqvtc.cn

*Corresponding author: YE Hong-Ling, Master, Lecturer, Department of Horticulture and Landscape, Anqing Vocational and Technical College, Anqing 246003, China. E-mail: yehongling@aqvtc.cn

1 引言

红松籽是红松的种子, 油脂含量高达 61%~69%, 红松籽油中不饱和脂肪酸含量极高, 约占 85%左右^[1-3]。研究表明松籽油具有改善动脉粥样硬化、预防心血管疾病等保健功能^[4,5], 松籽油中特殊成分—皮诺敛酸能有效抑制人类癌细胞转移、提高胰岛素敏感性^[6]。坚果油脂的氧化稳定性与其脂肪酸组成有关^[7], 不饱和脂肪酸含量高的油脂在贮存过程中极易生成醛、酮等氧化产物, 导致油脂风味劣变^[8,9], 某些氧化产物还对神经系统具有毒害作用^[10]。室温条件下粗核桃油贮存 90 d 即发生风味劣变^[11]。在加速氧化和光氧化 2 种条件下, 松仁油等 7 种坚果油脂均表现氧化酸败加快, 其中, 松仁油的氧化稳定性最差^[12]。通过合理包装、添加抗氧化剂、改变油脂提取工艺等方式可以提高油脂的氧化稳定性^[13-15], 添加抗氧化剂在延缓油脂氧化进程方面效果显著^[16-18]。脂溶性迷迭香提取物、*L*-抗坏血酸棕榈酸酯和茶多酚棕榈酸酯具有高效、安全等优良特性, 在常见食用油脂中应用及报道较多^[19,20], 但其在红松籽油中的抗氧化研究较少。本研究以红松籽油为氧化基质, 分别将 *L*-抗坏血酸棕榈酸酯、茶多酚棕榈酸酯、脂溶性迷迭香提取物添加到红松籽油中, 通过加速氧化的方法, 探究 3 种抗氧化剂对红松籽油氧化稳定性的影响, 以期对红松籽油的贮藏加工提供支持。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

红松籽原料由安徽詹氏食品股份有限公司提供, -18 °C 条件下贮存。

L-抗坏血酸棕榈酸酯(纯度为 98%, 郑州鸿瑞食品添加剂有限公司); 茶多酚棕榈酸酯(纯度为 99%, 山东晶照食品添加剂有限公司); 脂溶性迷迭香提取物(鼠尾草酸含量为 70%, 山东晶照食品添加剂有限公司)。

石油醚(沸程 30~60 °C)、乙醚、异丙醇等试剂(分析纯, 国药集团)。

2.2 仪器与设备

DHG-9140A 电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); RE-52AA 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂)。

2.3 实验方法

2.3.1 红松籽油的提取

根据前期研究成果, 确定红松籽油的提取方法为: 红松籽去外壳、去籽仁外膜, 粉碎, 以石油醚为浸提剂, 料液比 1:3 (*m*:*V*), 常温下密封振荡浸提 12 h, 过滤收集滤液, 减压蒸发去除石油醚, 得到纯净红松籽油。

2.3.2 抗氧化剂添加量的筛选

食品添加剂使用标准中规定, *L*-抗坏血酸棕榈酸酯、

茶多酚棕榈酸酯、脂溶性迷迭香提取物 3 种抗氧化剂在食用油脂中的最大添加量分别为 0.2、0.6 和 0.7 g/kg^[21], 为避免食品添加剂超标, 本研究中 3 种抗氧化剂的添加量均低于最大添加量, 具体添加量如表 1 所示。

表 1 3 种抗氧化剂添加量
Table 1 Addition of 3 kinds of antioxidants

抗氧化剂名称	添加量/(g/kg)		
<i>L</i> -抗坏血酸棕榈酸酯	0.15	0.10	0.05
茶多酚棕榈酸酯	0.50	0.40	0.30
脂溶性迷迭香提取物	0.60	0.50	0.40

2.3.3 红松籽油的加速氧化

采用 Schaal 烘箱法^[22]。以添加 *L*-抗坏血酸棕榈酸酯、茶多酚棕榈酸酯、脂溶性迷迭香提取物为阳性对照, 空白组不添加任何抗氧化剂, 将所有样品置于(60±1) °C 恒温箱中保温氧化, 每 4 d 测定酸价和过氧化值。

2.3.4 红松籽油酸价和过氧化值的测定

酸价(acid value, AV)测定方法参照 GB 5009.229-2016《食品中酸价的测定》^[23]。过氧化值(peroxide value, PV)测定方法参照 GB 5009.227-2016《食品中过氧化值的测定》^[24]。

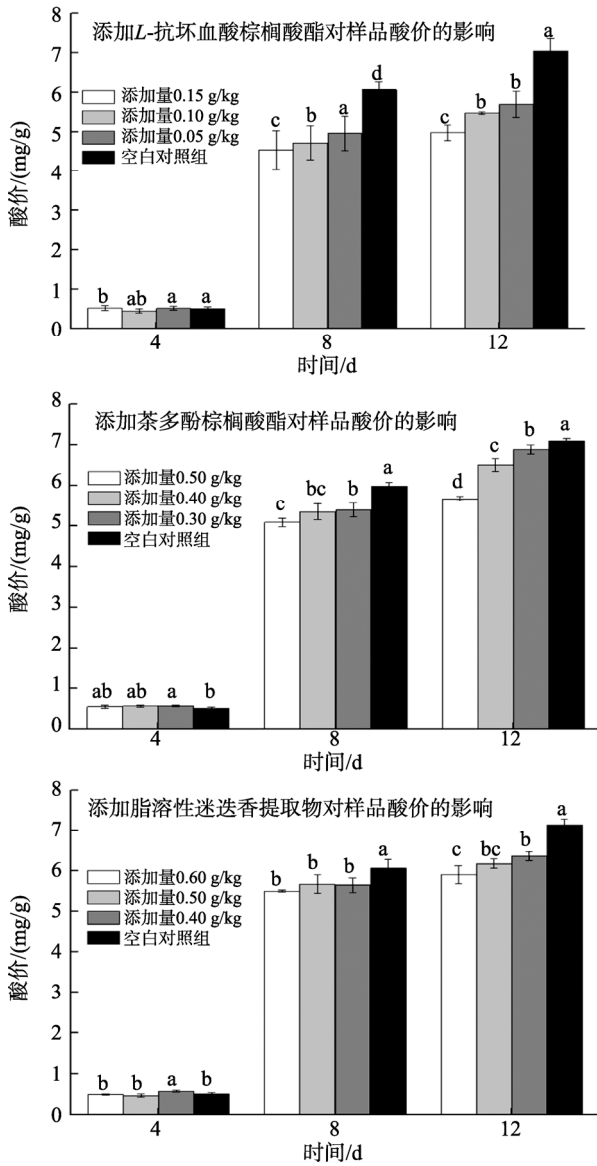
3 结果与分析

3.1 红松籽油的感官指标和主要理化指标

按 2.3.1 中方法提取的红松籽油外观澄清无沉淀, 颜色淡黄、具有正常红松籽的气味、无其他异味, 酸价 0.41 mg/g、过氧化值 0.06 g/100 g。

3.2 不同抗氧化剂对红松籽油酸价的影响

油脂在储藏过程中, 由于光照、氧气及自身因素发生水解致使游离脂肪酸含量增加, 酸价上升。游离脂肪酸的含量, 用来判断油脂水解酸败的程度。从图 1 可以看出, 在 12 d 加速氧化实验过程中, 各组油样的酸价均随着贮藏时间的延长而逐渐增大, 空白组上升幅度最大, 抗氧化剂组基本呈现上升幅度和添加量呈负相关的结果。至第 8 d 时, 所有组酸价数值呈大幅上升趋势, 空白组上升幅度大于所有抗氧化剂组。截至第 12 d, 抗氧化剂组中, 添加 0.15 g/kg *L*-抗坏血酸棕榈酸酯的油样中游离脂肪酸含量最少, 油样酸价为 4.98 mg/g, 显著低于空白对照组($P < 0.05$)。实验结果表明 3 种抗氧化剂均能有效延缓油样酸价的上升, 抑制效果随抗氧化剂添加量的增加而增强, 其中, *L*-抗坏血酸棕榈酸酯组抑制效果最佳。



注: 不同小写字母表示不同时间组间差异显著($P < 0.05$)。图 2 同。

图 1 不同抗氧化剂对红松籽油酸价的影响($n=3$)

Fig.1 Effect of antioxidants on acid value (AV) of red pine seeds oil ($n=3$)

3.3 不同抗氧化剂对红松籽油过氧化值的影响

油脂氧化初期产生氢过氧化物, 过氧化值用于评价氢过氧化物的含量, 油脂的过氧化值越高, 表明氧化程度越严重。如图 2 所示, 红松籽油在加速氧化过程中, 抗氧化剂组油样的过氧化值均低于空白组, 且添加量越多, 抗氧化效果越好。当 L-抗坏血酸棕榈酸酯添加量由 0.05 g/kg 增加至 0.15 g/kg 时, L-抗坏血酸棕榈酸酯组 3 个样品过氧化值无显著性差异($P < 0.05$)。加速氧化结束时, 添加 0.15 g/kg L-抗坏血酸棕榈酸酯的油样过氧化值约为 0.20 g/100 g。相较于茶多酚棕榈酸酯, 脂溶性迷迭香提取物在红松籽油中表现出更

好的抗氧化剂效果, 当红松籽油分别加入 0.40、0.50、0.60 g/kg 脂溶性迷迭香提取物后, 在氧化至 12 d 时, 此 3 组油样的过氧化值依次为 0.22、0.16、0.14 g/100 g, 分别约为空白对照组的 65%、47%、41%, 这表明脂溶性迷迭香提取物抑制红松籽油中过氧化物产生的能力优于 L-抗坏血酸棕榈酸酯和茶多酚棕榈酸酯。Wang 等^[25]的研究也发现脂溶性迷迭香提取物能有效阻止红松籽油过氧化物的产生。

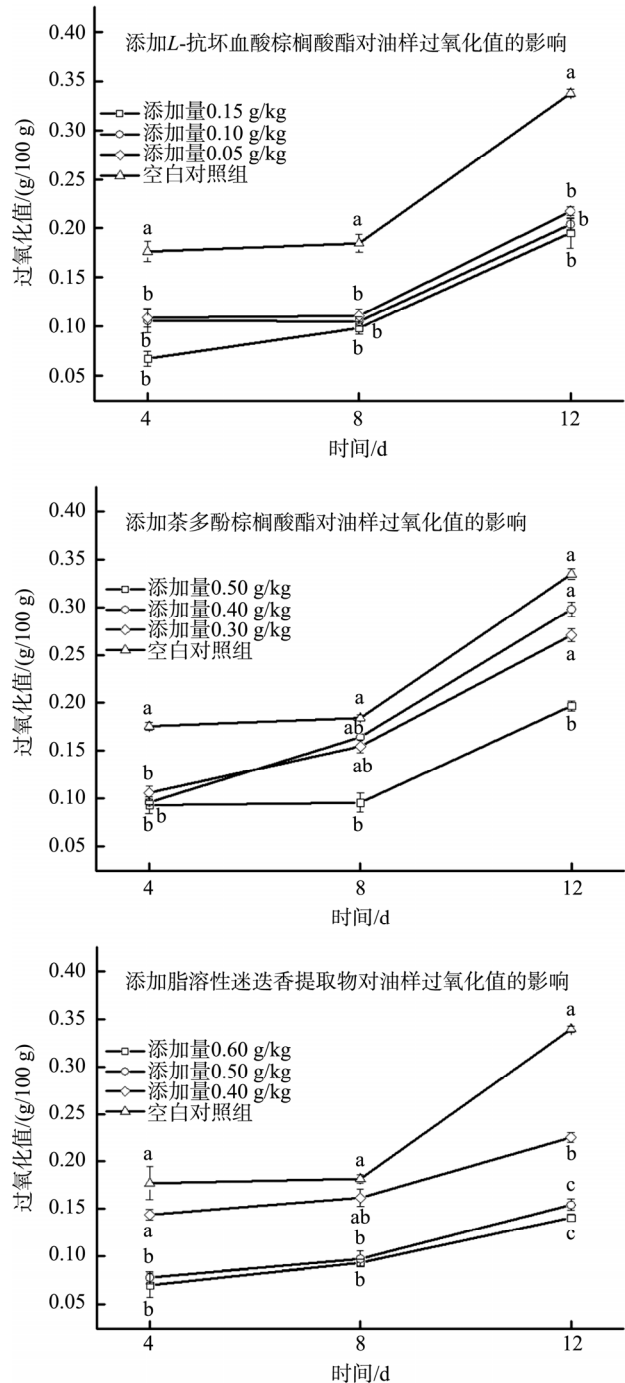


图 2 不同抗氧化剂对红松籽油 PV 的影响($n=3$)

Fig.2 Effect of antioxidants on PV of red pine seeds oil ($n=3$)

4 结论与讨论

测定坚果类食品酸价、过氧化值等指标, 国标推荐的油脂提取方法为: 以石油醚为提取剂静置浸泡 12 h, 滤液 60 °C 水浴加热挥尽石油醚, 得到油脂^[26]。该方法利用水浴加热挥尽石油醚, 加热时间较长, 易造成油脂酸价上升; 如石油醚回收处理不当, 可能导致危害。本研究采用石油醚常温振荡提取红松籽油, 低温减压蒸馏分离滤液中石油醚和油脂, 得到纯净的红松籽油, 感官和主要理化指标(酸价、过氧化值)符合食用红松籽油标准。

本研究选择 *L*-抗坏血酸棕榈酸酯、茶多酚棕榈酸酯和迷迭香提取物 3 种脂溶性抗氧化剂, 探究其对红松籽油的抗氧化效果。研究证明 3 种抗氧化剂均能不同程度提高红松籽油的氧化稳定性, 抑制红松籽油氧化过程中酸价、过氧化值的升高, 抑制效果与抗氧化剂的添加量基本呈正相关。*L*-抗坏血酸棕榈酸酯添加量为 0.15 g/kg 时抑制油样酸价上升的能力最强, 而脂溶性迷迭香提取物添加量为 0.60 g/kg 时, 在延缓红松籽油中过氧化物的产生表现出更大优势。但脂溶性迷迭香提取物呈黄色, 会使油脂的色泽加深而影响感官品质。综合考虑, 推荐 *L*-抗坏血酸棕榈酸酯(添加量 0.15 g/kg)作为一种抗氧化剂用于延缓红松籽油氧化。

多种因素均能导致红松籽油的氧化酸败^[27], 添加抗氧化剂可以减缓氧化酸败, 但不能使其停止。后续研究将进一步考察抗氧化剂、包装方式和提取方法协同对红松籽油的抗氧化作用, 以期对红松籽油的品质控制提供更多科学依据。

致 谢

感谢合肥工业大学企业博士后项目负责人叶明教授对本文提出修改意见。

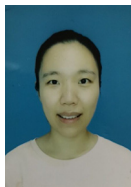
参考文献

- [1] Cesarettin A, Ebru P. Fat-soluble bioactives in nuts [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(8): 943-949.
- [2] 刘静波, 吴丽英, 董红竹, 等. 长白山红松籽油对小鼠血清及肝脏、肾脏脂质的影响[J]. *食品科学*, 2014, 35(23): 257-261.
Liu JB, Wu LY, Dong HZ, *et al.* Effect of nut oil of Korean pine from the Changbai mountain on serum and visceral lipids in mice [J]. *Food Sci*, 2014, 35(23): 257-261.
- [3] 张思桐, 杨凯, 赵玉红. 不同品系红松籽油脂肪酸分析及其抗氧化活性研究[J]. *现代食品科技*, 2018, 34(3): 231-241.
Zhang ST, Yang K, Zhao YH. Fatty acid analysis and antioxidant activity of kernel oils from different Korean pine (*Pinus koraiensis*) varieties [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2018, 34(3): 231-241.
- [4] Kang YH, Kim KK, Kim TW, *et al.* Anti-atherosclerosis effect of pine nut oil in high-cholesterol and high-fat diet fed rats and its mechanism studies in human umbilical vein endothelial cells [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2015, 24(1): 323-332.
- [5] Kamal-Eldin A, Moreau RA. *Tree nut oils* [M]. Urbana: AOCS Press, 2009.
- [6] Christiansen E, Watterson KR, Stocker CJ, *et al.* Activity of dietary fatty acids on FFA1 and FFA4 and characterisation of pinolenic acid as a dual FFA1/FFA4 agonist with potential effect against metabolic diseases [J]. *Brit J Nutr*, 2015, 113(11): 1677-1688.
- [7] Arranz S, Cert R, Jara PJ, *et al.* Comparison between free radical scavenging capacity and oxidative stability of nut oils [J]. *Food Chem*, 2008, 110(4): 985-990.
- [8] Goicoechea, Encarnación G, María D. Volatile compounds generated in corn oil stored at room temperature. Presence of toxic compounds [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2014, 116(4): 395-406.
- [9] Lovell MA, Xie C, Markesbery WR. Acrolein is increased in Alzheimer's disease brain and is toxic to primary hippocampal cultures [J]. *Neurobiol Aging*, 2001, 22(2): 187-194.
- [10] Bakry AM, Abbas S, Ali B, *et al.* Microencapsulation of oils: A comprehensive review of benefits, techniques, and applications [J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2016, 15(1): 143-182.
- [11] Oro T, Helena MAB, Arellano DB, *et al.* Physicochemical and sensory quality of crude Brazilian pecan nut oil during storage [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2009, 86(10): 971-976.
- [12] Miraliakbari H, Shahidi F. Oxidative stability of tree nut oils [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(12): 4751-4759.
- [13] Santos OV, Ncf C, Carvalho RN, *et al.* Yield, nutritional quality, and thermal-oxidative stability of Brazil nut oil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) obtained by supercritical extraction [J]. *J Food Eng*, 2013, 117(4): 499-504.
- [14] 李伟岸, 徐俐, 张东亚, 等. 包装对杏仁桃酥油脂氧化的影响及其货架期模型建立[J]. *食品工业*, 2018, (1): 173-176.
Li WA, Xu L, Zhang DY, *et al.* Effect of packaging on oil oxidation of coix walnut cake and establishment of shelf life model [J]. *Food Ind*, 2018, (1): 173-176.
- [15] 秦亚南, 王玲, 谢远东, 等. 葡萄籽油的氧化稳定性[J]. *食品与发酵工业*, 2017, (11): 95-100.
Qin YN, Wang L, Xie YD, *et al.* Study on oxidative stability of grape seed oil [J]. *Food Ferment Ind*, 2017, (11): 95-100.
- [16] 白云慧, 王国义, 温海超, 等. 昆仑雪菊多酚对花生油氧化稳定性的影响[J]. *食品科学*, 2018, 39(10): 46-52.
Bai YH, Wang GY, Wen HC, *et al.* Effects of polyphenols from *Kunlun chrysanthemum* (*Coreopsis tinctoria*) on the oxidative stability of peanut oil [J]. *Food Sci*, 2018, 39(10): 46-52.
- [17] 刘国艳, 徐鑫, 刘莉, 等. 在猪油体系中模拟茶叶籽油酚类物质和 VE 在贮藏过程中的抗氧化活性及相互作用关系[J]. *食品科学*, 2018, 39(16): 1-6.
Liu GY, Xu X, Liu L, *et al.* Antioxidant activity and interaction between polyphenols extracted from tea seed oil and VE in lard system [J]. *Food Sci*, 2018, 39(16): 1-6.
- [18] 周旭. 几种油溶性天然抗氧化剂在核桃油、葡萄籽油中的应用研究[J]. *中国油脂*, 2017, 42(3): 64-68.
Zhou X. Application of oil soluble natural antioxidants in walnut oil and grape seed oil [J]. *China Oils Fats*, 2017, 42(3): 64-68.
- [19] Aysel MB, Bayrak A, Kiralan M, *et al.* Individual and combined use of rosemary and origanum in soybean oil as natural antioxidants [J]. *Int J Food Prop*, 2013, 16(5): 995-1001.
- [20] Alizadeh L, Nayebezhadeh K, Mohammadi A. A comparative study on the in

- vitro antioxidant activity of tocopherol and extracts from rosemary and ferulago angulata on oil oxidation during deep frying of potato slices [J]. *J Food Sci Technol*, 2016, 53(1): 611–620.
- [21] 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].
- [22] 袁超, 包杰, 朱天仪. 核桃油的理化性质及氧化稳定性研究[J]. *粮食与油脂*, 2018, 31(6): 27–30.
Yuan C, Bao J, Zhu TY. Study on the physicochemical properties and oxidative stability of walnut oil [J]. *J Cere Oils*, 2018, 31(6): 27–30.
- [23] GB 5009.229-2016 食品安全国家标准 食品中酸价的测定[S].
GB 5009.229-2016 National food safety standard-Standard for determination of food acid value [S].
- [24] GB 5009.227-2016 食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定[S].
GB 5009.227-2016 National food safety standard-Standard for determination of food peroxide value [S].
- [25] Wang H, Zu G, Yang L, *et al.* Effects of heat and ultraviolet radiation on the oxidative stability of pine nut oil supplemented with carnolic acid [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(24): 13018–13025.
- [26] GB 19300-2014 食品安全国家标准 坚果与籽类食品[S].
GB 19300-2014 National food safety standard-Standard for nuts and seeds [S].
- [27] Sharma R, Sharma PC, Rana JC, *et al.* Improving the olive oil yield and quality through enzyme-assisted mechanical extraction, antioxidants and packaging [J]. *J Food Process Pres*, 2015, 39(2): 157–166.

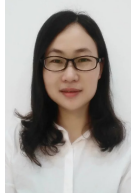
(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



高小明, 博士后, 讲师, 主要研究方向为食品微生物与农产品加工。

E-mail: 2510771909@qq.com。



叶红玲, 硕士, 讲师, 主要研究方向为农产品深加工。

E-mail: yehongling@aqvtc.cn。