

没食子酸丙酯对猪油的抗氧化效果研究

张慧慧^{1,2}, 高盼^{1,2*}, 陈哲^{2,3}, 李峰⁴, 鲍亮⁴, 钟武^{1,2},
殷娇娇^{1,2}, 胡传荣^{1,2}, 何东平^{1,2}

[1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023; 2. 国家市场监督管理总局重点实验室
(食用油质量与安全), 武汉 430023; 3. 武汉食品化妆品检验所, 武汉 430012;
4. 德阳塔拉生物科技有限公司, 德阳 618400]

摘要: 目的 研究不同浓度的没食子酸丙酯(propyl gallate, PG)对猪油抗氧化效果的影响。**方法** 以酸价(acid value, AV)、过氧化值(peroxide value, PV)、茴香胺值(ρ -anisidine value, ρ -AnV)、1,1-二苯代苦基苯肼(1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl, DPPH)自由基清除能力和脂肪酸组成为指标, 采用Schaal法检测猪油抗氧化性能, 结合Rancimat法测得高温下的氧化稳定性指数(oxidation stability index, OSI), 比较了不同浓度(0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 g/kg)的PG对猪油的抗氧化效果, 通过主成分分析得出PG在猪油中应用的最佳浓度。**结果** PG能够有效延缓猪油各项氧化基础指标的升高, 且对其脂肪酸组成无显著影响($P>0.05$), 可作为一种安全高效的抗氧化剂应用于猪油中。主成分分析结果表明, 添加0.10 g/kg为PG在猪油中应用的最佳浓度, 其AV (1.83 mg/g)和PV (1.30 g/100 g)在Schaal烘箱实验15 d后最低, ρ -AnV为18.33, DPPH自由基清除能力为12.44 $\mu\text{mol TE/kg}$, OSI为0.96 h, 抗氧化保护系数为1.45。**结论** PG可有效提高猪油的氧化稳定性, 浓度对PG在猪油中的抗氧化效果有影响, 其中浓度在0.10 g/kg时效果最佳。本研究可为PG在动物油中的应用提供指导依据, 具有重要的理论和应用价值。

关键词: 猪油; 没食子酸丙酯; 抗氧化; 主成分分析

Effects of propyl gallate on antioxidant effect of lard

ZHANG Hui-Hui^{1,2}, GAO Pan^{1,2*}, CHEN Zhe^{2,3}, LI Feng⁴, BAO Liang⁴, ZHONG Wu^{1,2},
YIN Jiao-Jiao^{1,2}, HU Chuan-Rong^{1,2}, HE Dong-Ping^{1,2}

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;
2. Key Laboratory of Edible Oil Quality and Safety for State Market Regulation, Wuhan 430023,
China; 3. Wuhan Institute for Food and Cosmetic Control, Wuhan 430012, China;
4. Deyang Tara Biotechnology Co., Ltd., Deyang 618400, China)

ABSTRACT: Objective To study the effects of different concentrations of propyl gallate (PG) on the antioxidant effect of lard. **Methods** Acid value (AV), peroxide value (PV), and ρ -anisidine value (ρ -AnV), 1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl (DPPH) radical scavenging ability, and fatty acid composition were used as indicators. Schaal method was used to detect the antioxidant performance of lard, and the oxidation stability index (OSI) at high temperature by Rancimat method. The antioxidant effects of PG at different concentrations (0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 g/kg) on lard were compared, and the optimal concentration of PG applied in lard was determined through principal component analysis. **Results** PG could effectively delay the increase of various oxidation basic indexes of lard, and had no

*通信作者: 高盼, 博士, 讲师, 主要研究方向为油脂及植物蛋白。E-mail: gaopan925@163.com

*Corresponding author: GAO Pan, Ph.D, Lecturer, Wuhan Polytechnic University, 68 Xuefu South Road, Changqing Garden, Wuhan 430023, China. E-mail: gaopan925@163.com

significant effect on its fatty acid composition ($P>0.05$), and could be used as a safe and efficient antioxidant in lard. The results of principal component analysis showed that adding 0.10 g/kg was the optimal concentration of PG in lard, AV (1.83 mg/g) and PV (1.30 g/100 g) were the lowest after 15 days of Schaal oven experiment, ρ -AnV was 18.33. The DPPH radical scavenging ability was 12.44 $\mu\text{mol TE/kg}$, the OSI was 0.96 h, and the antioxidant protection coefficient was 1.45. **Conclusion** PG can effectively improve the oxidative stability of lard, and the concentration has an impact on the antioxidant effect of PG in lard, with a concentration of 0.10 g/kg having the best effect. This study can provide guidance for the application of PG in animal oil, and has important theoretical and practical value.

KEY WORDS: lard; propyl gallate; antioxidant; principal component analysis

0 引言

猪肉是日常食用最多的一种肉类,国家统计局数据显示,2022 年全国猪肉产量为 5541 万 t,同比增长 4.63%^[1-2]。猪油,也称为猪脂肪、荤油或猪大油,是从猪身上脂肪组织含量高的任何部位所提炼出的食用油,它因含有较多的饱和脂肪酸,所以常温下易凝固为白色或浅黄色固体^[3-5]。猪油中大量的棕榈酸位于猪油甘油酯中的 Sn-2 位,与人乳脂中主要的 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油酯(1,3-dioleic acid-2-palmitic acid triglyceride, OPO)和 1-油酸-2-棕榈酸-3-亚油酸甘油酯(1-oleic acid-2-palmitic acid-3-linoleic acid glycerol ester, OPL)组成类似^[6],因此猪油在人体中易被消化吸收,起到开胃健脾助消化的作用^[7-8]。在食品加工和储存过程中,猪油容易受到氧化的影响,导致品质下降并产生不良的风味。为延长猪油的保质期并改善其氧化稳定性,常使用添加抗氧化剂的方法。常用的特丁基对苯二酚(*tert*-butylhydroquinone, TBHQ)和 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol, BHT)等抗氧化剂虽然效果良好,但却对人体有潜在的毒性^[9-11]。因此,寻找低毒、安全、高效、经济的抗氧化剂来延长猪油的保质期并改善其氧化稳定性至关重要。

没食子酸丙酯(propyl gallate, PG)是由刺云实的豆荚经晾干、粉碎后可以获得的塔拉粉经过化学或生物催化生成的一种低毒、绿色环保、环境友好并且极具开发潜力的抗氧化剂^[12]。关于 PG 的研究大多集中在检测^[13-17]以及催化合成方面^[18-20]。近年来也有少数研究没食子酸及其酯类衍生物的抗氧化效果,结果表明没食子酸烷基酯链长度的变化可使抗氧化能力提高^[21]。有学者研究不同结构的没食子酸酯类抗氧化剂对不同植物油脂和地沟油的抗氧化效果,结果发现 PG 对植物油脂的抗氧化效果最好^[22]。但目前关于 PG 在猪油中的抗氧化效果研究尚未见报道。因此,本研究探究了不同浓度 PG 对猪油的抗氧化影响,采用 Schaal 烘箱法和 Rancimat 法研究 PG 在高温下对猪油的抗氧化保护作

用,并通过主成分分析(principal component analysis, PCA)得出 PG 在猪油中使用的最佳浓度,为开发 PG 在猪油抗氧化中的应用以及猪油产品的储藏提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

猪油: 泰安市海之润食品有限公司。

PG(纯度 98%, 河南如意生物科技有限公司); 正己烷、甲醇(色谱级, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 1,1-二苯代苦基苯肼(1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl, DPPH, 纯度>97.0%)、水溶性生育酚(6-hydro-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid, Trolox, 纯度 97%)、37 种脂肪酸甲酯(质量浓度 10 mg/mL, 溶于二氯甲烷, 美国 Sigma 公司); 乙醚、异丙醇、三氯甲烷、冰乙酸、乙酸乙酯、异辛烷等试剂(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

Agilent 7890 气相色谱仪、HP-88 聚二氰丙基硅氧烷毛细管柱(100 m $\times$ 0.25 mm, 0.20 μm)(美国安捷伦公司); DHG-9245A 电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); UV755B 紫外可见分光光度计(上海佑科仪器仪表有限公司); 892 型 Rancimat 油脂氧化稳定性测定仪(上海万捷科技有限公司); FA224 分析天平(精度 0.1 mg, 杭州旌斐仪器科技有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 理化指标

酸价(acid value, AV)、过氧化值(peroxide value, PV)和茴香胺值(ρ -anisidine value, ρ -AnV)均按照国家标准严格执行。AV: GB/T 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》; PV: GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》; ρ -AnV: GB/T 24304—2009《动植物油脂茴香胺值的测定》。

1.3.2 DPPH 自由基清除能力测定

取 0.15 g 猪油于 20 mL 棕色样品瓶中, 加入 10 mL 乙

酸乙酯溶液,振荡溶解配制成 15 mg/mL 的油样提取液待用。本研究采用测定全油样品中 DPPH 自由基清除能力的测定方法^[23]。2 mL 油样提取液与 2 mL DPPH 乙酸乙酯($c=0.1$ mmol/L, 0.0098 g DPPH 用乙酸乙酯定容到 250 mL)溶液反应 2 h, 测定波长为 517 nm, 乙酸乙酯为空白溶液。

1.3.3 脂肪酸组成分析

取 0.1 g 猪油于 10 mL 离心管中, 加入 1 mL 0.5 mol/L 的 NaOH·甲醇($c=0.5$ mol/L, 1.0 g NaOH 溶解到 50 mL 甲醇溶液)溶液, 涡旋振荡溶解; 随后加入 4 mL 正己烷, 以 2000 r/min 振荡 10 min, 静置 30 min 后取上清液过 0.22 μ m 滤膜后于 2 mL 棕色进样小瓶待测。气相色谱仪所用色谱柱为 HP-88 聚二氰丙基硅氧烷毛细管柱(100 m $\times$ 0.25 mm, 0.20 μ m); 升温程序按照 GB 5009.168—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》第三法的归一化法执行; 进样体积: 1 μ L; 分流比 20:1。

1.3.4 Schaal 烘箱加速氧化实验

根据 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》, PG 在油脂中的最大使用量为 0.10 g/kg, 设置梯度为: 0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 g/kg。称取 0.06 g PG 于 600.0 g 猪油中, 超声辅助溶解 15 min, 配制成 PG 浓度为 0.10 g/kg 的猪油。随后配制 PG 浓度为 0.02、0.04、0.06、0.08 g/kg 的猪油各 200.0 g, 同时以不加 PG 的猪油为空白对照。烘箱实验温度设置为(60 $^{\circ}$ C $\pm$ 1 $^{\circ}$ C)^[24-25], 每隔 3 d 取样一次, 每隔 10 h 进行振荡搅拌, 并任意交换在烘箱中的位置, 测定其 AV、PV、 ρ -AnV、DPPH 自由基清除能力和脂肪酸组成。

1.3.5 Rancimat 加速氧化实验

称取 1.3.4 中制备好的油脂样品 3.0 g 于样品管中, 设置参数为温度 120 $^{\circ}$ C、气体流速为 20 L/h, 测量杯中所用的去离子水的电导率需小于 0.05 μ S/cm, 测定氧化稳定性指数(oxidation stability index, OSI), 并计算抗氧化保护系数(potective index, PI)[计算方法如公式(1)], 其可以用于评价抗氧化剂对油脂抗氧化保护作用的大小, PI 值越大说明抗氧化效果越好^[26]。

$$PI = \frac{IP_x}{IP_0} \quad (1)$$

其中, PI--抗氧化保护系数; IP_x --添加抗氧化剂时油脂的氧化诱导时间, h; IP_0 --未添加抗氧化剂时油脂的氧化诱导时间, h。

1.3.6 全氧化值

为综合全面评价油脂的氧化情况, 可以采用全氧化值(Totox value, TV)进行评估, 能进一步合理完善的展现不同浓度 PG 在猪油中的抗氧化效果, TV 的计算如公式(2)。

$$TV=2PV+\rho\text{-AnV} \quad (2)$$

1.4 数据处理

实验重复检测 3 次, 平均值和标准偏差使用 Excel

2016 计算。使用 Origin 2021 和 SPSS 26.0 对数据进行统计分析并作图。通过单因素方差分析对数据进行处理, 并通过邓肯检验评估结果之间的显著差异。对烘箱实验 15 d 猪油的 4 个基础指标以及 OSI 进行 PCA。在测量的变量中, 采用 AV、PV 和 ρ -AnV 的倒数用于 PCA。

2 结果与分析

2.1 Schaal 烘箱加速氧化实验

2.1.1 PG 对猪油 AV 的影响

图 1 展示了不同浓度的 PG 对猪油 AV 的影响, 在烘箱实验中所有猪油样品的 AV 均在 GB/T 8937—2023《食用动物油脂 猪油》中三级猪油范围内($AV \leq 2.5$ mg/g), 且周期内添加了 PG 的猪油的 AV 均低于空白组。猪油的 AV 随着烘箱时间的延长逐渐升高, 其中 0~3 d 时空白组 AV 的上升速度明显高于 PG 组, 在 3 d 后, 添加 PG 的猪油的 AV 速度明显加快, 但仍比空白组缓慢。在 15 d 时, 空白组猪油的 AV 达到了 2.15 mg/g, 而添加 PG 的猪油 AV 从大到小依次为: 1.94 mg/kg (0.04 g/kg)>1.91 mg/kg (0.02 g/kg)>1.86 mg/kg (0.06 g/kg)>1.85 mg/kg (0.08 g/kg)>1.83 mg/kg (0.10 g/kg), 表明 PG 的添加可有效抑制猪油在氧化过程中 AV 的升高。

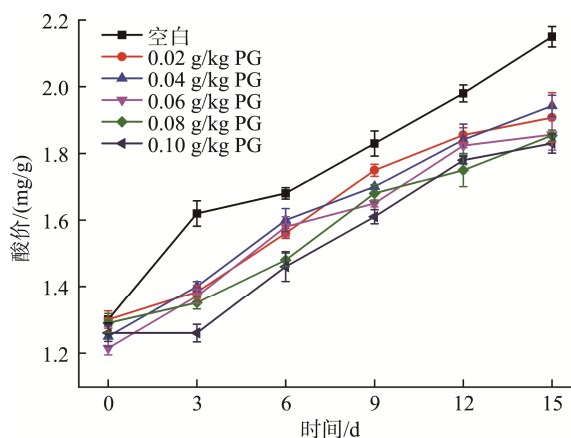


图 1 不同浓度 PG 对猪油 AV 的影响

Fig.1 Effects of different concentrations of PG on AV of lard

2.1.2 PG 对猪油 PV 的影响

由图 2 可看出, 在 0~3 d 的烘箱实验期间, 空白组和添加 PG 组的猪油的 PV 变化趋势并无明显差异, 且在 0~3 d 时所有组的 PV 均在 GB/T 8937—2023 中三级猪油范围内($PV \leq 0.2$ g/100 g)。在 6 d 后, 所有组 PV 均超过国家标准范围, 且空白组的 PV 的上升速率明显高于 PG 组, 且在 15 d 的周期内, 空白组的 PV 达到了 1.60 g/100 g, 而添加 0.10 g/kg PG 猪油的 PV 最小, 为 1.30 g/100 g, 与空白组相比猪油的 PV 下降了 18.75%。表明 PG 可以作为一种提高猪油的氧化稳定性的有效抗氧化剂。

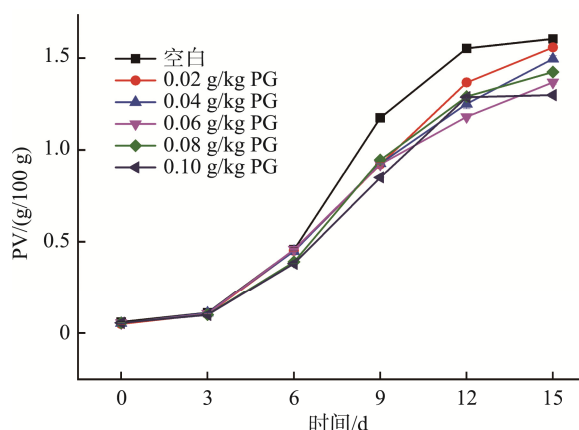
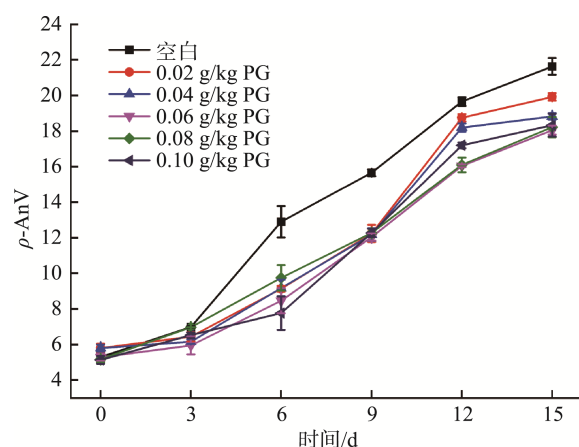


图 2 不同浓度 PG 对猪油 PV 的影响

Fig.2 Effects of different concentrations of PG on PV of lard

2.1.3 PG 对猪油 ρ -AnV 的影响

由图 3 可知, 猪油 ρ -AnV 在烘箱实验过程中呈明显上升趋势, 其中 3 d 后空白组的上升速度明显高于 PG 组。在 15 d 时 5 组 PG 的 ρ -AnV 分别为: 19.92 (0.02 g/kg)、18.82 (0.04 g/kg)、18.05 (0.06 g/kg)、18.22 (0.08 g/kg)、18.33 (0.10 g/kg), 与空白组 21.63 存在显著差异。由此可以看出, 抗氧化剂 PG 能有效抑制猪油的二级氧化, 且在 0.06 g/kg 时效果最好。

图 3 不同浓度 PG 对猪油 ρ -AnV 的影响Fig.3 Effects of different concentrations of PG on ρ -AnV of lard

2.1.4 PG 对猪油 DPPH 自由基清除能力的影响

由图 4 可见, PG 仅在 0 d 刚添加进猪油中对 DPPH 自由基清除有影响, 在加速氧化实验后猪油的 DPPH 自由基清除能力随着时间的延长而不断降低, 且空白组和添加 PG 组的变化趋势差异不大。在最终的 15 d 时, 空白组的结果为 9.08 $\mu\text{mol TE/kg}$, 而添加 PG 组的结果在 11.62~12.67 $\mu\text{mol TE/kg}$ 之间, 仅比空白组高出 2.54~3.59 $\mu\text{mol TE/kg}$, 最高的为 PG 浓度 0.08 g/kg, 其次为 PG 浓度 0.10 g/kg (12.44 $\mu\text{mol TE/kg}$)。可见 PG 在提升猪油的 DPPH 自由基清除能力上效果并不明显。

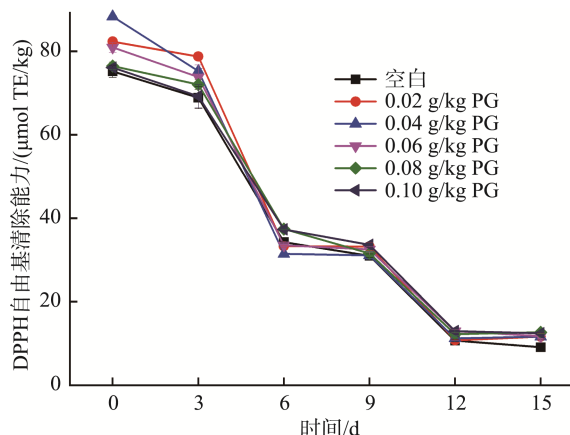


图 4 不同浓度 PG 对猪油 DPPH 自由基清除能力的影响

Fig.4 Effects of different concentrations of PG on DPPH radical scavenging ability of lard

2.1.5 PG 对猪油脂肪酸组成的影响

表 1 展示了在烘箱实验过程中 0、6、15 d 时不同浓度 PG 对猪油脂肪酸组成的影响, 可看出在烘箱实验过程中添加了不同浓度 PG 的猪油脂肪酸之间并无明显差异。本研究中猪油的脂肪酸结果与文献基本一致^[3,27], MUFA 和 PUFA 含量分别达到 46.06%~47.30%、13.15%~14.86%, 其中 MUFA 主要为油酸(C18:1, 43.18%~44.98%)和棕榈油酸(C16:1, 2.14%~2.39%), PUFA 主要为亚油酸(C18:2, 12.20%~13.82%)和少量亚麻酸(C18:3, 0.95%~1.04%)。高含量的 PUFA 可能是猪油易发生氧化的主要原因。而 SFA 占 36.02%~37.89%, 以棕榈酸(C16:0, 23.25%~24.03%)和硬脂酸(C18:0, 11.43%~12.20%)为主, 还有少量肉蔻酸(C14:0, 1.24%~1.29%), 饱和脂肪酸占比明显低于不饱和脂肪酸。

2.1.6 PG 对猪油 TV 的影响

根据刘翠芳^[28]的研究表明, TV 可以作为检验油脂在常温储藏和高温下氧化稳定性的指标。如图 5 所示, 猪油中 TV 的增长趋势与 ρ -AnV 的增长趋势相似, 表明猪油的氧化产物主要以次级氧化产物为主。在 15 d 的 60℃烘箱实验中, 空白组猪油的 TV 由最初的 5.42 升高到 24.84, 变为初值的 4.58 倍, 可见在加速氧化过程中, TV 随着烘箱时间的延长呈现明显增大的趋势。且由图 5 可知, 添加 PG 的猪油的 TV 在烘箱实验过程中均比空白组小, 在 15 d 时添加 PG 组的 TV 从大到小依次为: 23.04 (0.02 g/kg)>21.81 (0.04 g/kg)>21.07 mg/kg (0.08 g/kg)>20.93 mg/kg (0.10 g/kg)>20.79 mg/kg (0.06 g/kg), 可见, 添加 0.06 g/kg PG 对猪油的 TV 比空白组的低 4.05, 其抗氧化效果相对较好。

2.1.7 Rancimat 加速氧化实验

Rancimat 法是通过温度和空气使油脂样品加速氧化, 在线测定电导率并得出电导率与时间的关系, 在电导率发生突变时的时间则是样品的氧化诱导时间, 氧化诱导时间越长则氧化稳定性越好^[22,29]。从表 2 可看出, 空白猪油的 OSI 为 0.66 h, 表明猪油在高温环境下极易

表 1 不同浓度 PG 对猪油脂肪酸组成的影响
Table 1 Effects of different concentrations of PG on fatty acid composition of lard

脂肪酸占比/%											
时间/d	浓度/ (g/kg)	肉蔻酸 (C14:0)	棕榈酸 (C16:0)	棕榈油酸 (C16:1)	硬脂酸 (C18:0)	油酸 (C18:1)	亚油酸 (C18:2)	亚麻酸 (C18:3)	SFA	MUFA	PUFA
0	空白	1.27±0.00 ^{ab}	23.48±0.03 ^{cde}	2.17±0.01 ^{fg}	11.53±0.00 ^{ghi}	44.83±0.01 ^a	13.82±0.00 ^a	1.04±0.01 ^a	36.28±0.03 ^{efg}	46.99±0.00 ^{abc}	14.86±0.02 ^a
	PG/0.02	1.26±0.01 ^{ab}	23.25±0.05 ^e	2.20±0.01 ^{fg}	11.58±0.00 ^{ghi}	44.40±0.04 ^{ab}	13.60±0.02 ^{abcd}	1.02±0.00 ^{abc}	36.08±0.06 ^g	46.60±0.02 ^{bcd}	14.62±0.02 ^{abc}
	PG/0.04	1.24±0.00 ^b	23.35±0.15 ^{de}	2.20±0.01 ^{ef}	11.57±0.01 ^{ghi}	44.38±0.01 ^{ab}	13.62±0.04 ^{abc}	1.01±0.00 ^{abc}	36.16±0.14 ^{fg}	46.58±0.00 ^{bcd}	14.64±0.04 ^{abc}
	PG/0.06	1.26±0.00 ^{ab}	23.41±0.07 ^{de}	2.28±0.00 ^{bcd}	11.74±0.01 ^{defg}	43.78±0.12 ^c	13.64±0.03 ^{abc}	1.01±0.00 ^{abc}	36.41±0.08 ^{defg}	46.06±0.12 ^d	14.65±0.02 ^{abc}
	PG/0.08	1.27±0.01 ^{ab}	23.38±0.02 ^{de}	2.29±0.01 ^{bcd}	11.50±0.04 ^{hi}	44.18±0.07 ^{bc}	13.76±0.02 ^{ab}	1.02±0.00 ^{abc}	36.15±0.01 ^{fg}	46.47±0.07 ^{cd}	14.77±0.03 ^{ab}
	PG/0.10	1.26±0.00 ^{ab}	23.33±0.04 ^{de}	2.14±0.00 ^g	11.43±0.02 ⁱ	44.93±0.06 ^a	13.78±0.01 ^{ab}	1.02±0.00 ^{ab}	36.02±0.06 ^g	47.07±0.06 ^{abc}	14.80±0.01 ^{ab}
6	空白	1.28±0.01 ^{ab}	23.91±0.14 ^{abc}	2.26±0.02 ^{cd}	12.02±0.00 ^{abc}	44.40±0.43 ^{ab}	12.80±0.61 ^{abcde}	0.95±0.01 ^d	37.21±0.15 ^{ab}	46.66±0.45 ^{abcd}	13.74±0.63 ^{bcd}
	PG/0.02	1.27±0.01 ^{ab}	23.89±0.17 ^{abc}	2.26±0.02 ^{de}	11.95±0.06 ^{bcd}	44.53±0.30 ^{ab}	12.75±0.56 ^{bcdde}	0.97±0.03 ^{cd}	37.11±0.24 ^{abc}	46.79±0.33 ^{abc}	13.72±0.60 ^{bcd}
	PG/0.04	1.28±0.02 ^{ab}	23.73±0.02 ^{abcd}	2.27±0.02 ^{cd}	11.74±0.02 ^{defg}	44.57±0.02 ^{ab}	12.96±0.02 ^{abcde}	0.95±0.02 ^d	36.75±0.20 ^{bcd}	46.85±0.33 ^{abc}	13.91±0.48 ^{abcd}
	PG/0.06	1.27±0.02 ^{ab}	23.76±0.24 ^{abcd}	2.32±0.04 ^{bc}	11.72±0.01 ^{efg}	44.68±0.17 ^{ab}	12.76±0.40 ^{bcdde}	0.95±0.01 ^d	36.75±0.26 ^{bcd}	47.01±0.21 ^{abc}	13.71±0.41 ^{bcd}
	PG/0.08	1.26±0.01 ^{ab}	23.63±0.14 ^{abcde}	2.31±0.00 ^{bcd}	11.63±0.07 ^{cdefghi}	44.78±0.26 ^{ab}	12.89±0.41 ^{abcde}	0.95±0.01 ^d	36.52±0.21 ^{cdefg}	47.09±0.26 ^{abc}	13.84±0.42 ^{abcd}
	PG/0.10	1.26±0.03 ^{ab}	23.55±0.32 ^{bcdde}	2.34±0.03 ^{ab}	11.67±0.18 ^{cdefgh}	44.77±0.17 ^{ab}	12.76±0.52 ^{bcdde}	0.97±0.03 ^{bcd}	36.48±0.54 ^{defg}	47.12±0.14 ^{abc}	13.73±0.55 ^{bcd}
15	空白	1.26±0.01 ^{ab}	23.91±0.04 ^{bc}	2.25±0.02 ^{de}	12.20±0.00 ^a	44.57±0.04 ^{ab}	12.30±0.06 ^e	0.95±0.01 ^d	37.37±0.04 ^a	46.82±0.02 ^{abc}	13.26±0.05 ^d
	PG/0.02	1.27±0.01 ^{ab}	24.03±0.03 ^a	2.27±0.01 ^{cd}	12.11±0.10 ^{ab}	44.67±0.16 ^{ab}	12.20±0.02 ^e	0.95±0.01 ^d	37.41±0.06 ^a	46.94±0.18 ^{abc}	13.15±0.03 ^d
	PG/0.04	1.29±0.00 ^a	23.95±0.05 ^{ab}	2.39±0.03 ^a	11.77±0.05 ^{def}	44.70±0.15 ^{ab}	12.35±0.01 ^e	0.95±0.01 ^d	37.01±0.00 ^{abcd}	47.10±0.12 ^{abc}	13.30±0.00 ^d
	PG/0.06	1.28±0.01 ^{ab}	23.73±0.08 ^{abcd}	2.31±0.03 ^{bcd}	11.84±0.03 ^{cde}	44.90±0.01 ^a	12.69±0.20 ^{cde}	0.95±0.01 ^d	36.85±0.09 ^{abcde}	47.21±0.03 ^{ab}	13.64±0.21 ^{cd}
	PG/0.08	1.29±0.00 ^a	23.77±0.11 ^{abcd}	2.32±0.01 ^{bc}	11.83±0.02 ^{cde}	44.93±0.02 ^a	12.56±0.32 ^{de}	0.95±0.01 ^d	36.89±0.13 ^{abcde}	47.25±0.01 ^a	13.51±0.33 ^d
	PG/0.10	1.28±0.01 ^{ab}	23.71±0.05 ^{abcd}	2.32±0.01 ^{bc}	11.76±0.05 ^{def}	44.98±0.07 ^a	12.68±0.21 ^{cde}	0.95±0.01 ^d	36.75±0.01 ^{bcd}	47.30±0.05 ^a	13.63±0.21 ^{cd}

注: 不同小写字母表示每列在 5%的显著水平的统计差异, 下同; SFA 为饱和脂肪酸(saturated fatty acid), 包含 C14:0+C16:0+C18:0; MUFA 为单不饱和脂肪酸(monounsaturated fatty acid), 包含 C16:1+C18:1; PUFA 为多不饱和脂肪酸(polyunsaturated fatty acid), 包含 C18:2+C18:3。

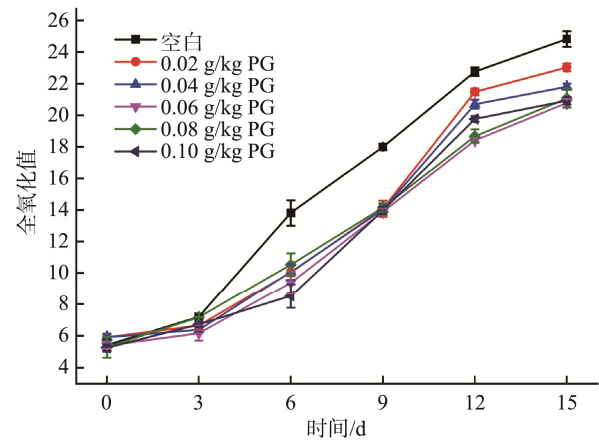


图 5 不同浓度 PG 对猪油 TV 的影响
Fig.5 Effects of different concentrations of PG on TV of lard

表 2 Rancimat 法测定 120℃不同浓度 PG 对猪油氧化诱导时间的影响

Table 2 Effects of different concentrations of PG at 120℃ on the induction times of lard oxidation determined by Rancimat method

	OSI/h	PI
空白	0.66±0.01 ^d	1.00
0.02 g/kg PG	0.81±0.02 ^{bc}	1.23
0.04 g/kg PG	0.85±0.02 ^b	1.29
0.06 g/kg PG	0.76±0.01 ^c	1.15
0.08 g/kg PG	1.00±0.02 ^a	1.52
0.10 g/kg PG	0.96±0.01 ^a	1.45

发生氧化酸败。而添加了 PG 后的猪油的 OSI 有显著延长,且诱导时间并不是随着浓度的增大而逐渐延长,添加 0.06 g/kg PG 的猪油 OSI 低于其他组,造成的原因可能是 PG 在油中溶解性能不佳,未完全溶解导致抗氧化性能没有达到预想的效果。其中添加 0.08 g/kg PG 时,OSI 最长为 1.00 h,比空白延长了 0.34 h,PI 值最高为 1.52,说明在高温下 0.08 g/kg PG 对猪油的抗氧化效果最好。PG 在达到最大添加量 0.10 g/kg 时,猪油中的 OSI 为 0.96 h,明显低于 TBHQ 和 VE 在植物油中的结果^[30],因为猪油本身在高温下的氧化稳定性就弱于植物油,但在关于这 3 种抗氧化剂体外比较其抗氧化性大小的研究中^[31],PG 的抗氧化性最强。

2.2 主成分分析

以烘箱实验 15 d 的 AV (AV 的倒数进行标准化后为下式中的 X_1)、PV (PV 的倒数进行标准化后为下式中的 X_2)、 ρ -AnV (ρ -AnV 的倒数进行标准化后为下式中的 X_3)、DPPH 自由基清除能力(数据进行标准化后为下式中的 X_4)、以及 OSI(数据进行标准化后为下式中的 X_5)这 5 个因素为

变量,采用 SPSS 26.0 进行 PCA 计算。特征值及方差贡献率见表 3。

表 3 特征值及方差贡献率
Table 3 Eigenvalues and variance contribution rates

序号	λ 值	方差贡献率/%	总方差贡献率/%
1	3.419	68.389	68.389
2	1.289	25.775	94.164

由表 3 可知,前两个主成分的总方差贡献率达到了 94.164%>85%,则选取前两个主成分为主要成分,可代表所有变量的信息。

图 6 为两个主成分的成分组件图,当公共因子的载荷系数更接近 1 或 0 时,则表明该变量在某一主成分中起决定作用,该主成分能更好的解释和命名在其中起决定作用的变量。由图可看出第一主成分主要为 PV、AV、DPPH 自由基清除能力和 OSI,第二主成分为 ρ -AnV。

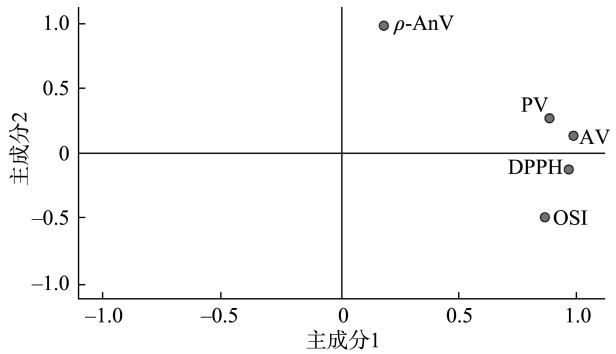


图 6 两个主成分的载荷图
Fig.6 Load diagram of the 2 principal components

根据公式(3)计算得到标准化特征向量,其中 t 为主成分载荷矩阵,用于表示主成分表达式中的系数, a 为 SPSS 26.0 得到的因子载荷矩阵, λ 值为上述的特征值,进一步计算出主成分 F_1 和 F_2 的方程,如公式(4)~(5)。

$$t = \frac{a}{\sqrt{\lambda}} \tag{3}$$

$$F_1=0.530X_1+0.475X_2+0.097X_3+0.519X_4+0.464X_5 \tag{4}$$

$$F_2=0.118X_1+0.235X_2+0.855X_3-0.107X_4-0.433X_5 \tag{5}$$

由上述两个方程可得到综合主成分值 F 与 F_1 和 F_2 的关系如公式(6)。

$$F=0.726F_1+0.274F_2 \tag{6}$$

进一步计算得到综合得分方程如公式(7)。

$$F_n=0.417X_1+0.409X_2+0.304X_3+0.347X_4+0.219X_5 \tag{7}$$

将原始数据进行标准化,通过标准化后的数据计算两个主成分得分排名,得到各主成分值与综合得分,如表 4 所示。

由表 4 可知,根据 F_1 的主成分值,添加不同浓度 PG 的抗氧化效果随着浓度的增大而增大,在 PG 浓度为 0.10 g/kg

表 4 两大主成分值与主成分综合排名表
Table 4 Two principal component values and principal component comprehensive ranking table

浓度	F_1 主成分值	F_1 排名	F_2 主成分值	F_2 排名	F_n 主成分值	F_n 排名
空白	-3.2046	6	-0.0197	2	-2.3326	6
0.02 g/kg PG	-0.5507	5	-0.4623	4	-0.5265	5
0.04 g/kg PG	-0.3318	4	-0.5145	5	-0.3818	4
0.06 g/kg PG	0.6754	3	2.2493	1	1.1063	2
0.08 g/kg PG	1.4406	2	-0.8710	6	0.8077	3
0.10 g/kg PG	1.9711	1	-0.3818	3	1.3269	1

时, F_1 主成分值最高, 排名第 1。在 F_2 主成分中, 排名第 1 的为 0.06 g/kg, 而由主成分的载荷图可知, F_2 主成分中为 ρ -AnV 在起作用, 这与烘箱实验 15 d 时添加 0.06 g/kg PG 的 ρ -AnV 最低这一结果相对应, 更与 TV 分析结果对应。 F_n 综合排名与 F_1 一致, 即添加 0.10 g/kg PG 对猪油的抗氧化效果最好, 可得 0.10 g/kg 是 PG 在猪油中使用的最佳浓度。

3 结 论

采用 Schaal 烘箱实验和 Rancimat 法, 研究不同浓度 PG 对猪油的抗氧化效果, 并通过 PCA 得出 PG 在猪油中使用的最佳浓度。烘箱实验结果表明, 添加 PG 后能延缓猪油基础理化指标的升高, 且添加不同浓度 PG 对猪油的抗氧化效果有一定差异, 其中 0.10 g/kg 在延缓 AV、PV 时效果最好, 与空白组相比分别下降了 14.88% 和 18.75%。而 0.06 g/kg 在延缓 ρ -AnV 的效果最好, TV 的变化趋势结果与 ρ -AnV 一致。PG 在提升猪油 DPPH 自由基清除能力方面效果不明显, 且对猪油的脂肪酸组成并无显著影响。由 Rancimat 法可知, 添加 PG 的猪油的 OSI 相比空白而言有显著延长。上述结果表明 PG 能提升猪油的氧化稳定性和品质, 可作为一种安全经济有效的抗氧化剂应用在猪油产品生产中。PCA 结果显示, PG 在猪油中使用的最佳浓度为 0.10 g/kg。本研究仅从添加量的角度出发探究 PG 对猪油的抗氧化效果, 未对 PG 的抗氧化机制及使用条件进行深入研究, 作为油脂抗氧化剂的发展方向之一, 在今后可进行大量实验探究并以最大程度发挥其增效作用。

参考文献

[1] 林挺, 朱增勇. 2022 年中国生猪产业和市场形势分析及展望[J]. 中国畜禽种业, 2023, 19(4): 46-50.
LIN T, ZHU ZY. Analysis and prospect of China's pig industry and market situation in 2022 [J]. Chin Livestock Poul Breed, 2023, 19(4): 46-50.
[2] 张海峰, 陈锐, 陈南, 等. 2022 年中国生猪产业发展情况及 2023 年趋势[J]. 中国猪业, 2023, 18(2): 13-18.
ZHANG HF, CHEN Y, CHEN N, *et al.* Development of China's pig industry in 2022 and its trend in 2023 [J]. China Swine Ind, 2023, 18(2): 13-18.

[3] 殷晓琳. 猪油-棉籽油混合物结晶行为及微观结构的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2022.
YIN XL. Crystallization behavior and microstructure of lard-cottonseed oil mixtures [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2022.
[4] 高佳佳, 马冰冰, 马腾飞, 等. 猪不同部位脂肪理化检测及结晶特性分析[J]. 中国油脂, 2019, 44(6): 34-39.
GAO JJ, MA BB, MA TF, *et al.* Physicochemical detection and crystallization characteristics of fat extracted from different tissues of pig [J]. China Oils Fats, 2019, 44(6): 34-39.
[5] ZHANG LS, ZHANG KB, YANG H, *et al.* Characterization of lard from different adipose tissues: Physicochemical properties, thermodynamics characteristics and crystallization behaviors [J]. J Food Compos Anal, 2023, 115: 105021.
[6] DIAO XW, SUN WT, JIA RX, *et al.* Preparation and characterization of diacylglycerol via ultrasound-assisted enzyme-catalyzed transesterification of lard with glycerol monolaurate [J]. Ultrason Sonochem, 2023, 9: 106354.
[7] 冀颐之, 程艳玲, 任丽娜, 等. 人乳脂替代品 1,3-二油酸-2-棕榈酸三甘酯的研究进展[J]. 生命的化学, 2017, 37(5): 789-796.
JI YZ, CHENG YL, REN LN, *et al.* Advances on 1,3-dioleoyl-2-palmitoyl glycerol as human milk fat substitutes [J]. Chem Life, 2017, 37(5): 789-796.
[8] 韦伟, 张星河, 金青哲, 等. 人乳脂中甘油三酯分析方法及组成的研究进展[J]. 中国油脂, 2017, 42(12): 35-39.
WEI W, ZHANG XH, JIN QZ, *et al.* Advance in analysis method and composition of triacylglycerols in human milk fat [J]. China Oils Fats, 2017, 42(12): 35-39.
[9] BATOUL A, ELHAM P, MARYAM M. Investigating the effect of replacing the antioxidants ascorbyl palmitate and tocopherol instead of TBHQ on the shelf life of sunflower oil using temperature accelerated method [J]. Food Chem Adv, 2023, 2: 100246.
[10] THBAYH DK, FISER B. Computational study of synthetic and natural polymer additives-Antioxidant potential of BHA, TBHQ, BHT, and curcumin [J]. Polymer Degrad Stabil, 2022, 201: 109979.
[11] SOURKI AH, PASALAR H, GHANI A. Evaluation of oxidative stability of cupcake oil: Comparison of antioxidant properties of *Dracocephalum kotschyi* essential oil versus TBHQ [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2022, 124(7): 2100197.
[12] 娄兴维. 高水溶性没食子酸丙酯的制备及特性研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020.
LOU XW. Preparation and characterization of high water-soluble propyl gallate [D]. Guiyang: Guizhou University, 2020.

- [13] 刘立华, 刘会媛. 壳聚糖-石墨烯修饰电极检测食用油中没食子酸丙酯[J]. 南开大学学报(自然科学版), 2021, 54(5): 106–112.
LIU LH, LIU HY. Determination of propyl gallate in edible oil by chitosan and graphene modified electrode [J]. Acta Sci Nat Univ Nank, 2021, 54(5): 106–112.
- [14] 张海生, 王思琦, 余胜楠, 等. 高效液相色谱法同时测定赤芍中没食子酸、没食子酸丙酯和柚皮素的含量[J]. 江苏大学学报(医学版), 2019, 29(6): 476–480.
ZHANG HS, WANG SQ, SHE SN, *et al.* Simultaneous determination of gallic acid, propyl gallate and naringenin in *Paconiae rubra* Radix by HPLC [J]. J Jiangsu Univ (Med Ed), 2019, 29(6): 476–480.
- [15] 李梅, 莫曼海, 黎慧, 等. Cu^{2+} -Fenton 反应比色法测定食品中没食子酸丙酯[J]. 中国食品添加剂, 2017, (2): 167–171.
LI M, MO MH, LI H, *et al.* Detection of propyl gallate in food by colorimetric method based on Cu^{2+} -Fenton [J]. China Food Addit, 2017, (2): 167–171.
- [16] LI H, LI QL, SHI Q, *et al.* Hemin loaded Zn-N-C single-atom nanozymes for assay of propyl gallate and formaldehyde in food samples [J]. Food Chem, 2022, 389: 132985.
- [17] CHEN DY, WU ZS, ZHANG YZ, *et al.* Boric acid group-functional Tb-MOF as a fluorescent and captured probe for the highly sensitive and selective determination of propyl gallate in edible oils [J]. Food Chem, 2023, 418: 136012.
- [18] 董刚, 刘兰香, 李坤, 等. 硅胶负载硫酸型固体催化剂催化合成没食子酸丙酯的研究[J]. 现代化工, 2021, 41(3): 105–110.
DONG G, LIU LX, LI K, *et al.* Synthesis of propyl gallate catalyzed by resin and process optimization [J]. Chem Ind Eng, 2021, 41(3): 105–110.
- [19] 李爽. 六元瓜环固载 Keggin 型杂多酸合成没食子酸丙酯[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020.
LI S. Synthesis of propyl gallate catalyzed by Keggin heteropolyacid supported on cucurbiturils [D]. Guiyang: Guizhou University, 2020.
- [20] RAFAL W, EWA O, RAMONA F, *et al.* Application of diethylzinc/propyl gallate catalytic system for ring-opening copolymerization of rac-lactide and ϵ -caprolactone [J]. Molecules, 2019, 24(22): 4168.
- [21] 唐杰. 没食子酸及其酯类衍生物的抗氧化机理研究: 分子模拟与实验[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
TANG J. Study on the antioxidant mechanism of gallic and its ester derivatives: Molecular simulation and experiment [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [22] 吴永会, 李法社, 王霜, 等. 没食子酸酯类抗氧化剂对不同植物油氧化稳定性能影响的研究[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(5): 56–61.
WU YH, LI FS, WANG S, *et al.* Effects of gallic acid antioxidants on oxidative stability of different vegetable oils [J]. J Chin Cereals Oils Ass, 2019, 34(5): 56–61.
- [23] ZHANG HH, GAO P, MAO YN, *et al.* Physicochemical study of *Camellia oleifera* Abel. seed oils produced using different pretreatment and processing methods [J]. LWT-Food Sci Technol, 2023, 173: 114396.
- [24] YILDIZ S, TURAN S, KIRALAN M, *et al.* Antioxidant properties of thymol, carvacrol, and thymoquinone and its efficiencies on the stabilization of refined and stripped corn oils [J]. J Food Measur Charact, 2020, 15(1): 621–632.
- [25] ZHAO QY, WANG MM, ZHANG WB, *et al.* Impact of phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine on the oxidative stability of stripped peanut oil and bulk peanut oil [J]. Food Chem, 2020, 311: 125962.
- [26] SAFITHRI M, FRIDAH DN, RAMADANI F, *et al.* Antioxidant activity of ethanol extract and fractions of *Piper crocatum* with rancimat and cuprac methods [J]. Turkish J Biochem, 2022, 47(6): 795–801.
- [27] LI J, YANG GL, MENG PC, *et al.* Effect of interesterification catalyzed by glycerol- K_2CO_3 deep eutectic solvents on the physicochemical properties of lard [J]. LWT-Food Sci Technol, 2023, 183: 114928.
- [28] 刘翠芳. 加热体系中特丁基对苯二酚(TBHQ)的迁移与转化规律及其抗氧化机理研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2013.
LIU CF. Migration and transformation rules of tertiary butyl hydroquinone (TBHQ) and its antioxidation mechanism under thermal treatment [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2013.
- [29] 杨会芳. 叔丁基对苯二酚在加热过程中的变化及其检测方法的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2011.
YANG HF. Changes of tert-butylhydroquinone by thermal treatment and its detection methods [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2011.
- [30] 尹浩, 王斯峥, 曾裕, 等. β -胡萝卜素在 4 种精炼植物油中的抗氧化性能研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(3): 74–79.
YIN H, WANG SZ, ZENG Y, *et al.* Antioxidant properties of β -carotene in four refined vegetable oils [J]. China Oils Fats, 2020, 45(3): 74–79.
- [31] 陈晓东. 茶多酚酯的合成、抗氧化特性及应用研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014.
CHEN XD. Study on tea polyphenol esters synthesis, antioxidant properties and application [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2014.

(责任编辑: 韩晓红 张晓寒)

作者简介



张慧慧, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与安全。
E-mail: zhanghuihuihg@126.com



高盼, 博士, 讲师, 主要研究方向为油脂及植物蛋白。
E-mail: gaopan925@163.com