

辣木油的抗氧化稳定性研究

段琼芬^{1,2} 马李一¹ 余建兴³ 张重权¹ 王有琼¹ 安鑫南²

(1 中国林业科学研究院资源昆虫研究所 2 南京林业大学化学工程学院 3 云南省疾控中心)

摘要:研究温度、光照时间对辣木油抗氧化稳定性的影响,以此选择合理的保存方式。用石油醚浸出法制成辣木油试样,以过氧化值(POV)为试验指标,采用 Sehaal 烘箱法和室内自然光照射法进行试验,测定不同温度和不同受热、光照时间下的 POV 值并计算氧化诱导时间。结果表明:不同受热时间下测得的 POV 值之间的差异性不显著,而不同光照时间的 POV 值则具有显著性差异,说明辣木油对温度比较稳定,但对光照则相反,光照时间越长抗氧化的稳定性就越差,光照氧化诱导时间仅为 3.5 d。提示了辣木油应在 20℃ 左右保存并特别注意避光,在此条件下的货架期可达 304 d。

关键词: 辣木油;氧化性;过氧化值;诱导时间;贮存

中图分类号: TS221⁺.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1522(2009)06-0112-04

DUAN Qiong-fen^{1,2}; MA Li-yi¹; YU Jian-xing³; ZHANG Zhong-quan¹; WANG You-qiong¹; AN Xin-nan² · Anti-oxidation stability of moringa oil · *Journal of Beijing Forestry University* (2009) 31(6) 112-115 [Ch, 14 ref.]

1 Institute of Resource Insects, Chinese Academy of Forestry, Kunming, 650224, P.R.China;

2 Faculty of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, 210037, P.R.China;

3 Disease Control Center of Yunnan Province, Kunming, 650022, P.R.China.

Anti-oxidation stability of moringa oil under different temperature and varied light intensity was studied to design reasonable method for storage. Moringa oil extracted by petroleum ether was studied by Sehaal-oven method and radiated by natural room light to evaluate the stability by the peroxide value (POV) and the time of oxidation inducement. The results showed that storage temperature didn't affect the POV value significantly, while the light did, which demonstrated that anti-oxidation stability of moringa oil was slightly affected by temperature while remarkably affected by light, and the anti-oxidation stability declined with the time of light radiation, for example, the oxidation inducement time was only 3.5 days, showing that moringa oil should avoid light at 20℃ when storage, and the shelf life can be as long as 304 days at such condition.

Key words moringa oil; oxide; peroxide value; inducement time; storage

辣木(*Moringa oleifera* Lam.)^[1]是一种原产于非洲、亚洲热带地区的植物,它的种子可用来提取辣木油。辣木油有很高的食用价值和营养价值,在原产地是一种常见的烹调用油,在国内则由于它被引种的时间不长,资源稀少,目前市场上每千克的售价可在千元以上。辣木油的脂肪酸成分与橄榄油、茶油十分相似^[2-3],且含有丰富的维生素 E、甾醇以及黄酮类等,具有一定的保健功能,利用前景看好。由于油脂在贮藏和使用过程中,会受到空气、光照、酶及金属离子等的作用,发生氧化反应而导致酸败劣变,

所以现行国家标准规定了能反映油脂抗氧化稳定性的指标过氧化值(POV)为一项必测的硬指标^[4]。事实上某些常用的油脂如菜子油、大豆油、花生油的抗氧化稳定性^[5-8]不仅已被研究,而且还制定出了相应的国家标准^[4],而辣木油在国内是一种新油源,对怎样保存它目前除国外有一些相关的研究外^[9-12],国内至今还是空白。因此,本研究通过测定在不同温度和不同受热、光照时间影响下的辣木油的过氧化值,了解温度和光照对其抗氧化稳定性的影响,为选择合理的贮存方式提供试验依据。

收稿日期:2008-10-04

<http://www.bjfujournal.cn>, <http://journal.bjfu.edu.cn>

基金项目:国家林业局林业公益性行业科研专项(200704007)、“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD18B04)。

第一作者:段琼芬,博士生,副研究员。主要研究方向:天然产物研究与开发。电话:0871-3860033 Email: qiongfend@hotmail.com 地址:

650224 昆明市白龙寺中国林业科学研究院资源昆虫研究所

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试样

辣木油试样：由中国林业科学研究院资源昆虫研究所辣木课题组采用快速石油醚萃取法制得。

1.1.2 试剂

石油醚(60~90℃)、冰醋酸、碘化钾、硫代硫酸钠；天津市致远化学试剂有限公司；可溶性淀粉、三氯甲烷；天津市烘箱试剂六厂三分厂；重铬酸钾；成都化学试剂厂，均为 AR 级。

1.1.3 仪器

Zhj-308AL 型欧科榨汁机；Sartorius BP221S 型电子天平；101A-2 型电热鼓风干燥箱；上海跃进医疗器械厂；Beckman Coulter Du800 型紫外可见分光光度计；日本 EYELA N1000-V-W 型旋转蒸发仪；SHZ-D (Ⅲ)型台式循环水式真空泵；北京路业通达实验仪器设备有限公司；SL-6020 型真空干燥箱；上海升利测试仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 试样的制备

取云南元江 2007 年产辣木籽 2 000 g，用小锤敲碎后弃皮取仁，粉碎后过 0.175 mm 筛，混匀后制成辣木仁粉。每次称取 100 g 放入榨汁机中，加入石油醚 300 mL，搅拌浸提 20 min，静止浸提 10 min，如此重复操作 3 遍后抽滤，收集滤液；滤渣重复浸提 4 次，每次 3 遍，合并滤液，减压浓缩回收溶剂得粗制辣木油。将粗制辣木油置于真空干燥箱中，在 0.08 MPa 真空度、温度 45℃ 条件下，进一步真空干燥脱除残存石油醚至质量恒定；得浅黄色、密度为 0.922 3 g/cm³ 的辣木油试样 600 g，装瓶密封放入冰箱中冷藏。

1.2.2 温度和受热时间对辣木油抗氧化稳定性的影响

采用 Sehaal 烘箱法进行。共设 6 个样，每组 2 个，分为 3 组，均不加任何抗氧化剂或增效剂。按每

个样 50 g 的标准称取辣木油，放入 100 mL 敞口烧杯中，分别在 20、40 和 60℃ (±0.5℃) 的烘箱中避光恒温保存 11 d，定时搅拌，每天按 GB 2716—2005《食用植物油卫生标准》^[4] 的分析方法测定 1 次过氧化值 (POV) (以下同)。

1.2.3 光照时间对辣木油抗氧化稳定性的影响

采用室内自然光照射法进行。取辣木油试样 2 个，每份 50 g，分别放入 100 mL 敞口烧杯中，置于试验台上，接受室内光线的自然照射，定时搅拌，每隔一定时间测定油样的过氧化值，共试验 11 d。

1.2.4 加速氧化

采用 Schaal 烘箱法，高温诱导加速辣木油的氧化。取辣木油试样 2 个，每份 50 g，放入 100 mL 烧杯中，敞口，混匀，不加任何抗氧化剂和增效剂，置于 (60±5)℃ 的恒温烘箱中，定时搅拌，每隔一定时间测定油样的过氧化值，共试验 11 d。以过氧化值达到 6 mmol/kg 为标准，计算氧化诱导时间。

1.2.5 不同试验条件下氧化诱导时间的估算

以测得的 POV 值为基础数据，利用 SPSS 统计软件中的“时间序列的曲线估计法”进行估算，得出相应条件下的氧化诱导时间。

1.3 数据处理

采用 SPSS13.0 系统软件对试验数据进行统计学处理。首先通过数据在散点图中的分布特点，选择所要进行回归分析的类型，然后采用曲线拟合法选择合理的回归方程，再将方程进行拟合优度分析。根据已设定的显著性水平 $\alpha=0.001$ 进行方程显著性检验 (F 检验) 以及回归系数显著性检验 (t 检验)，当相伴概率值 $Sig<0.001$ 时证明该方程有意义，根据方程分析自变量与因变量之间的关系。

2 结果与分析

2.1 温度和受热时间对辣木油抗氧化稳定性的影响

将 6 个试样在不同温度下恒温避光保存 11 d，定时搅拌，每天测定 1 次 POV 值，取平均值记录于表 1 中。

表 1 不同温度和受热时间下辣木油的 POV 值测定结果

mmol·kg⁻¹

TABLE 1 Results of moringa oil POV under different temperatures and heated times											
温度/℃	受热时间/d										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20	0.46	0.43	0.44	0.44	0.80	0.66	0.73	0.43	0.78	0.51	0.48
40	0.46	0.50	0.57	0.52	0.90	1.23	1.18	0.65	0.68	0.87	0.86
60	0.46	0.54	0.99	1.01	1.94	2.43	1.18	1.74	1.94	2.23	2.78

将表 1 中的原始试验数据剔除不合理数后对自变量 x (受热时间) 和因变量 y (POV) 进行一元线性回归分析，得直线回归方程，再将各方程进行显著性检验，结果见表 2。

表 2 回归方程检验结果

TABLE 2 Tests results of the regression equation						
温度/℃	回归方程	R^2	F	$Sigf$	$Sigt$	
20	$y=0.009\ 0\ x+0.418\ 5$	0.942	48.268	1	0.031	0.006
40	$y=0.041\ 1\ x+0.426\ 9$	0.853	14.909	8	0.077	0.030
60	$y=0.204\ 0\ x+0.358\ 9$	0.997	151.220	7	0.002	0.001

由方程的显著性检验结果可知:在受热时间相同的条件下,所有温度对 POV 值之间的线性关系均不显著 ($Sigf>0.001$, $Sigt>0.001$);但相对而言,60℃组的相关性要大一些,它的检验结果更靠近于显著性水平 0.001($Sigf=0.002$, $Sigt=0.001$ 2)。

如果将不同温度和受热时间对 POV 值作曲线图,则能更准确、更直观地看出温度对 POV 值的影响(图 1)。

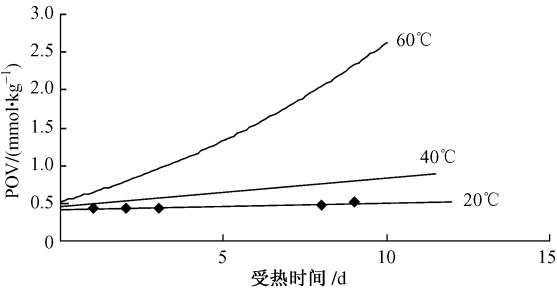


图 1 温度对 POV 值的关系图

FIGURE 1 Relationship of temperature and POV

由图 1 可见:在 20℃避光条件下,保存 11 d 辣木油的 POV 值无明显变化,曲线基本为一条与基线平行的直线;但随着温度的升高,曲线斜率增加,POV 值呈增大的趋势,其中尤以 60℃组的增加最快,曲线最陡。

以上分析结果显示:温度对辣木油的抗氧化稳定性有影响,但由于温度与 POV 值之间的线性相关性不显著,因此影响不显著,特别是在 20℃左右的 POV 值几乎不受温度的影响,这一点与 Abdulkarim 等^[13]的试验结果一致;但在 60℃以上时,时间越长,辣木油抗氧化的稳定性就越差,越容易导致自氧化而产生劣变,可见辣木油的贮存温度在 20℃左右最好。

油脂的自氧化反应包括自由基的引发(诱导)、传递和终止 3 个过程,在诱导期油脂受痕量金属、光和热的影响,失去氢形成脂肪自由基 R·,脂肪自由基与氧反应形成过氧自由基 ROO·,它进一步与脂肪反应生成氢过氧化物 ROOH,ROOH 分解产生的醛、酮、酸等小分子有强烈刺激性气味(哈喇味)而不宜食用。POV 值恰好可定量地反映出油脂被氧化生成的过氧化物的多少,POV 值越大说明生成的过氧化物越多,油脂变质的可能性就越大^[14]。

2.2 光照时间对辣木油抗氧化稳定性的影响

将辣木油试样在不同光照时间的条件下保存,并以第 1 天的时间记为“0”,测定 POV 值得初始值,以后每天测定 1 次,将原始试验数据剔除不合理数后记录于表 3 中。

设自变量 x 为光照时间,因变量 y 为 POV 值,对表 3 中的数据进行回归分析,得一元线性回归方程 $y=1.089+0.063 x$ 。该方程与回归系数经显著

表 3 不同光照时间下辣木油的 POV 值测定结果
TABLE 3 Tests results of moringa oil POV under different light condition

光照时间/d	0	2	5	6	8	9	10
POV/(mmol·kg ⁻¹)	0.60	4.68	8.55	10.00	13.03	14.90	18.84

性检验,结果显示回归方程的代表性强(相关系数 R 、判定系数 R^2 和调整判定系数 \bar{R}^2 均大于 0.99),回归方程有意义,表明了自变量光照时间与因变量 POV 值之间的线性关系显著 ($Sigf<0.001$, $Sigt<0.001$)。

为了更直观地表达光照时间对 POV 值的影响,将光照时间对 POV 作直线回归图(见图 2)。从图 2 可以看出,随着光照时间的增加,POV 值呈直线增大,表示辣木油的抗氧化稳定性受光照时间的影响很显著,时间越长其抗氧化的稳定性就越差,劣变的概率就越大。

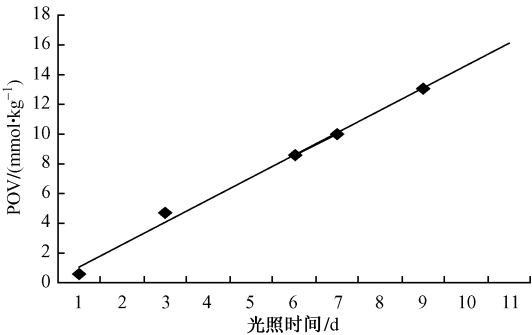


图 2 光照对 POV 值的关系图

FIGURE 2 Relationship of light and POV

由于油脂的光氧化与自氧化是完全不同的 2 种作用机制,光氧化的速率很快,一旦发生,其反应速率千倍于自氧化,因此光氧化对辣木油劣变会产生很大的影响,加速了氧化变质,导致 POV 值很快增大。此结果提示了辣木油的贮存应严格注意避光。

2.3 受热和受光对辣木油抗氧化稳定性影响的强弱

将在各试验条件下测得的 POV 值进行单一样本均值比较和 t 检验。设 20℃时的 POV 均值 0.46 mmol/kg 为检验值,将受热组在 40℃时的 POV 均值和光照组的 POV 均值进行比较(光照所致辣木油温度升高的上限为 30℃),检验它们之间是否存在显著性差异,以讨论受热和受光对辣木油抗氧化稳定性影响的强弱。结果表明,光照组的 POV 值和均值误差均大于受热组($11.03>0.76$, $1.87>0.08$),二者的差值越大表示差异越显著,可见受光和受热的结果有很大的差异,即两者抗氧化的稳定性有很大的差异。再将样本经过 t 检验,得光照组的相伴概率 Sig 值为 0.000,小于显著性水平 0.001,说明两者差异显著,即光照对辣木油抗氧化稳定性的影响

显著;受热组的相伴概率 Sig 值为 0.003, 大于显著性水平 0.001, 表明受热对辣木油抗氧化稳定性的影响不显著。

综合以上分析结果, 证明在受热时间、光照时间这 2 个因素中, 光照对辣木油抗氧化稳定性的影响最大, 进一步提示了应严格注意在避光条件下保存

表 4 辣木油加速氧化 POV 值的测定结果

TABLE 4 Tests results of moringa oil POV under accelerating oxidation condition										
受热时间/d	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
POV/(mmol·kg ⁻¹)	0.32	0.46	0.62	0.64	0.83	0.72	0.79	0.69	0.92	1.17

将表 4 的数据采用序列时间曲线估计法处理, 设受热时间为自变量 x , POV 值为因变量 y , 进行曲线估计, 利用优选出来的拟合曲线测出回归模型, 得方程 $y=0.131\ 5+0.227\ 4x-0.323\ 0x^2+0.001\ 9x^3$ 。再对方程进行 F 检验, 得判定系数 R^2 为 0.98, F 统计量为 87.90, 相伴概率 $Sigf$ 值小于显著性水平 0.001, 说明自变量时间 x 与因变量 POV 值 y 之间确有回归关系, 该方程有意义。因此, 可据此回归方程推算出试样的过氧化值在达到国标规定油品过氧化值上限指标 6 mol/kg 时所需的时间即氧化诱导时间。

2.5 不同试验条件下氧化诱导时间的估算

按照 2.4 节的数据处理方法, 即可得出不同试验条件下的氧化诱导时间(见表 5), 根据氧化诱导时间的长短, 就可以知道在该条件下稳定性的好坏, 从而选出有利于稳定辣木油抗氧化性的条件, 选出合适的保存温度。

表 5 不同条件下的氧化诱导时间

TABLE 5 Oxidation inducement time under different condition	温度/℃			光照
	20	40	60	
氧化诱导时间/d	304	87	19	3.5

由表 5 可知:辣木油抗氧化的稳定性受光照的影响很大, 在室温下的氧化诱导时间只有 3.5 d, 也就是说, 辣木油被光线照射后只能有 3.5 d 的保质期。相对而言, 温度的影响要弱得多, 即使是在 60℃ 的高温条件下也能保存 19 d, 40℃ 时能保存 87 d, 20℃ 时更长, 能保存 304 d 都不容易变质, 换言之其货架期为 304 d。

3 结 论

1)温度高低与受热时间和光照时间的长短都会影响辣木油的抗氧化稳定性, 其中尤以光照时间的影响最为显著, 在贮存用石油醚提取的辣木油时, 应在 20℃ 左右特别注意避光保存。

2)在本试验条件下, 不加任何抗氧化剂和增效剂的辣木油, 在常温下避光贮存的货架期可达 304 d。

辣木油。

2.4 加速氧化试验的结果

将辣木油在 60℃ 的高温条件下加速氧化, 定时搅拌, 每隔一定时间测定过氧化值, 测定数据记录于表 4 中。

参 考 文 献

[1] 张燕平, 段琼芬, 苏建荣. 辣木的开发与利用[J]. 热带农业科学, 2004, 24(4): 42-48.

[2] ANWAR F, BHANGER M I. Analytical characterization of *Moringa oleifera* seed oil grown in temperate regions of Pakistan[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2003, 51(22): 6 558-6 563.

[3] RAMACHANDRAN C, PETER K V, GOPALAKRISHNAN P K. Drumstick (*Moringa oleifera*): A multipurpose Indian vegetable[J]. *Economic Botany*, 1980, 34(3): 276-283.

[4] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB 2716-2005 食用植物油卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005: 1-6.

[5] 郑大贵, 肖竹平, 叶红德. 异 VC 月桂酸酯的合成及其在茶籽油中的抗氧化性能[J]. 中国油脂, 2006, 31(12): 56-58.

[6] 李卫, 郑成, 宁正祥. 二氢杨梅素月桂酸酯在猪油中的抗氧化性研究[J]. 食品科学, 2005, 26(9): 73-75.

[7] 孙曙庆. 油脂氧化稳定性的研究[J]. 食品与发酵工业, 1999, 25(3): 20-24.

[8] 马文平, 纳鹏, 蔡同一, 等. 沙蒿籽油的氧化稳定性研究[J]. 食品科学, 2004, 25(1): 59-60.

[9] TSAKNIS J, LALAS S. Stability during frying of *Moringa oleifera* seed oil variety "Periyakulam 1" [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2002, 15(1): 79-101.

[10] ANWAR F, ABDULLAH I H, IQBAL S, et al. Enhancement of the oxidative stability of some vegetable oils by blending with *Moringa oleifera* oil[J]. *Food Chemistry*, 2007, 103(4): 1 181-1 191.

[11] ALLAM S S H. Utilization of some untraditional sources of high oleic acid oils for improving vegetable oils stability[J]. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 2001, 78(6): 337-341.

[12] ANWAR F, BHANGER M I, KAZI T G. Relationship between rancimat and active oxygen method values at varying temperatures for several oils and fats[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2003, 80(2): 151-155.

[13] ABDULKARIM S M, LONG K, LAI O M, et al. Frying quality and stability of high-oleic *Moringa oleifera* seed oil in comparison with other vegetable oils[J]. *Food Chemistry*, 2007, 105(4): 1 382-1 389.

[14] 毕艳兰. 油脂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 60-74.

(责任编辑 董晓燕)