

油脂 OSI 值的研究

曹 栋

(食品资源科学与工程系)

摘要 研究了油脂 OSI 值与脂肪酸组成的关系及抗氧化剂与金属钝化剂对油脂 OSI 值的影响。指出我国高级烹调油 OSI 值大多偏低的主要原因是油脂中含有较高的催化氧化的金属离子,提出了解决 OSI 值偏低的方法。还研究了菜子高级烹调油 OSI 值与温度的关系。

关键词 油脂稳定性; 抗氧化剂; 植物油

0 前 言

OSI(Oil Stability Index)值反映了油脂的稳定性。油脂的自动氧化是由大气中的氧引起的,自动氧化的最初过程包含了不饱和脂肪酸的一些基本反应,氧化所形成的氢过氧化物通过一系列复杂反应进一步分解成低分子化合物,最终氧化成酸^[1~3]。因而氧化酸败是影响油脂及加工食品货架寿命的主要因素之一。国外对各种油脂 OSI 值的研究非常重视。这些研究包括油脂脂肪酸的组成与 OSI 值的关系,添加抗氧化剂提高油脂的 OSI 值等^[4~5]。

据报道^[6],我国生产的高级烹调油的 OSI 值大多不高,而且迄今还没有找到一个对高级烹调油非常有效而实用的抗氧化剂。另据报道^[7],高芥酸菜子精炼油尽管其生育酚含量很低(约为 37mg/100g 油),但还是具有较好的抗氧化稳定性,与玉米油相当,其 AOM 值为 19.2h。然而,我国大多数菜子高级烹调油其抗氧化稳定性很差而且彼此相差也很大,有的工厂盲目的添加抗氧化剂,结果收效不大。为了解决这一问题,对我国普通油脂的 OSI 值进行研究就成为迫切的课题。

本文通过研究 OSI 值与脂肪酸组成的关系,以及抗氧化剂与金属钝化剂对油脂 OSI 值的影响,指出我国高级烹调油 OSI 值大多偏低的主要原因是油脂中含有较高催化氧化的金属离子,同时这也解释了为什么单纯添加抗氧化剂效果不明显的主要原因。解决油脂 OSI 值偏低的方法,首先应考虑钝化油脂中的金属离子,其次才是抗氧化剂。Gerard L. 等虽然研究了橄榄油、精炼玉米油、花生油、精炼大豆油和向日葵油的 OSI 值与温度的关系^[8],但没有涉及到菜子高级烹调油 OSI 值与温度的关系,而菜子为我国主要油料之一,对其 OSI 值与温度的

收稿日期:1994-05-19

关系的研究就显得较为重要,因而作者还通过 Rancimat 研究了温度与菜子高级烹调油 OSI 值的关系。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 二级大豆油 分别从6个厂家购置。

1.1.2 二级菜子油 分别从6个厂家购置。

1.1.3 大豆高级烹调油 分别从6个厂家购置,为刚生产的不加任何添加剂的新鲜样品。

1.1.4 菜子高级烹调油 分别从6个厂家购置,为刚生产的不加任何添加剂的新鲜样品。

1.1.5 橄榄油 上海日用化学品厂提供,不加任何添加剂。

1.1.6 抗氧化剂与金属钝化剂 BHA、BHT、PG 上海向阳化工厂;VE、柠檬酸 无锡第六制药厂;柠檬酸单甘酯(系指硬脂酸甘油一酯的柠檬酸单酯(下同)) 自制。

1.2 试验方法

1.2.1 油脂脂肪酸组成的测定 油脂中脂肪酸组成的测定采用GC法,使用仪器及条件如下:

仪器型号 岛津 GC7AG

分析柱 $\varnothing 3\text{mm} \times 2\text{m}$ 不锈钢柱

固定相 10% DEGS

柱温 165 C

检测器 FID

载气 N_2 气

载气流速 25ml/min

1.2.2 OSI值的测定方法 不添加与添加各种抗氧化剂的油样通过瑞士617型Rancimat仪测定OSI值。测定温度 $120\text{C} \pm 2\text{C}$,空气流量20L/h。

1.2.3 温度对菜子高级烹调油OSI值的影响 菜子高级烹调油被用来在Rancimat仪上于100C、110C、120C、130C、140C测定其OSI值。

1.2.4 油脂常温贮藏OSI值的变化 将油脂装于白色具塞玻璃瓶中于常温下自然贮藏,隔一段时间测其OSI值。

2 结果与讨论

2.1 各种油脂的OSI值

用Rancimat法测得各种油脂的OSI值见表1。

将表1的OSI值的平均值作图得图1。由表1及图1看出各厂生产的二级大豆油与二级菜子油的OSI值较为接近且具有较高的OSI值,大豆高级烹调油与菜子高级烹调油的OSI值却大为下降,平均值只有二级油的1/5~1/4左右,而且各厂生产的产品其OSI值相差较大,说明高级烹调油在脱臭过程中损失了大量的天然抗氧化性成分,同时各厂的生产工艺

对油脂的 OSI 值的影响极大。高级烹调油的抗氧化稳定性较差。

表 1 各种油脂 OSI 值

样品	样品号	OSI 值(h)	样号	样品号	OSI 值(h)
二级大豆油	1	4.32	大豆高级烹调油	大	1.05
	2	4.57		豆	0.87
	3	4.87		高	0.92
	4	4.15		级	1.18
	5	4.77		烹	0.85
	6	4.82		调	1.20
	平均值	4.58		油	平均值
二级菜子油	1	4.25	菜子高级烹调油	菜	1.13
	2	5.02		子	1.50
	3	4.98		高	2.05
	4	4.33		级	1.20
	5	4.37		烹	0.95
	6	4.82		调	1.14
	平均值	4.63		油	平均值
橄榄油	原 油	31.8			
	精 炼 油	20.8			

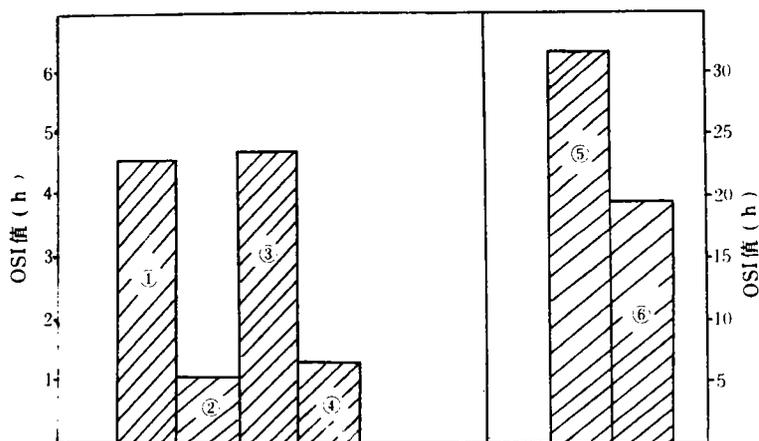


图 1 油脂的 OSI 值

① 大豆油 ② 大豆高级烹调油 ③ 菜子油 ④ 菜子高级烹调油 ⑤ 橄榄油 ⑥ 精炼橄榄油

2.2 油脂中脂肪酸组成对油脂 OSI 值的影响

据报道^[7],高芥酸菜子精炼油仍然是比较稳定的,为此对实验油脂的脂肪酸组成进行了研究,结果见表 2。

由表 2 看出菜子油芥酸含量达 45.5%,大豆油主要的脂肪酸为 C18:2 达到 52.1%,橄

橄榄油主要的脂肪酸为 C 18 : 1 达到 77.8%, 而 C 18 : 3 在三种油中的含量分别为 7.2%,

表 2 实验油脂的脂肪酸组成*

FA	菜子油	大豆油	橄榄油
C16 : 0	3.2	10.7	10.5
C18 : 0	0.7	3.8	0.7
C18 : 1	19.5	25.2	77.8
C18 : 2	15.4	52.1	10.2
C18 : 3	7.2	7.6	0.7
C20 : 1	8.5	0.6	0.1
C22 : 1	45.5	—	—

* 为实验油样的平均值

7.6% 与 0.7%。Hui-Rong Flu^[5] 等都已证实, 油脂中多不饱和脂肪酸(PUFA)的氧化比饱和脂肪酸要快得多。由于 C18 : 3 脂肪酸有 C-11 与 C-14 两个活性很强的 α -亚甲基, 因而很易自动氧化。从表 1 不难发现, 这三种油脂中橄榄油是最稳定的, 其 OSI 值应为最大。大豆油与菜子油经过脱色脱臭损失了大量的抗氧化成分, 加上具有较高的 C18 : 3 脂肪酸含量, 因而 OSI 值大为降低。菜子油中 C18 : 3 脂肪酸含量稍低于大豆油且芥酸为主要脂肪酸, 如果不考虑天然抗氧

剂的作用, 则菜子油的 OSI 值应大于大豆油的 OSI 值。由表 1 与表 2 可以发现油脂脂肪酸的组成对油脂 OSI 值的影响极大。但由表 2 看出我国大多数菜子油属于高芥酸油脂, 而据国外报道^[7]高芥酸菜子精炼油还是具有较好的抗氧化稳定性, 这与我们的实验结果相差较大, 因而必须考虑我国高级烹调油除脂肪酸组成影响其 OSI 值外, 是否还存在其它的影响因素。

2.3 抗氧化剂及金属钝化剂对提高高级烹调油 OSI 值的作用

为了延长我国高级烹调油的货架寿命, 提高其 OSI 值, 试验了抗氧化剂及金属钝化剂对提高高级烹调油 OSI 值的作用, 结果见表 3。由表 3 看出, 不论是大豆高级烹调油还是菜子高级烹调油, 单纯添加 BHA、BHT 效果不很明显, 在最大允许添加量下, 其 BHA、BHT、PG 的作用效果为 PG > BHA > BHT, 其 PI 值在大豆高级烹调油中分别为 1.92, 1.75 与 1.31, 在菜子高级烹调油中其 PI 值分别为 2.28, 1.89 与 1.27。VE 的作用效果更差, 单纯添加柠檬酸的大豆油与菜子油其 PI 值分别为 2.60 与 2.59。可见添加柠檬酸比 BHA、BHT、PG、VE 都更有效。说明在高级烹调油中添加金属钝化剂比添加抗氧化剂更有效。在脱臭的高温下, 油脂与大气中的氧反应是相当迅速的, 因而都要求在高真空下进行, 在脱臭完毕时最好在氮气下破真空。研究发现, 微量的铜、铁和其它痕量金属对油脂的 OSI 值影响极大^[7]。Beal 和 Lancaster^[7]将金属材料对油脂的助氧化作用按小到大次序排列为: 铝、镍、316 号不锈钢、304 号不锈钢、低碳钢(软钢)、铜。因而要求生产过程中必须避免这些物质进入油脂, 而实际上很难避免, 所以作者主张在工艺中在脱臭与冷却后必须加入金属离子钝化剂。

表 3 抗氧化剂与金属钝化剂对高级烹调油 OSI 值的影响

样 品	OSI 值(h)	PI 值	样 品	OSI 值(h)	PI 值
A	0.87		B	1.13	
A+200ppmBHA	1.52	1.75	B+200ppmBHA	2.14	1.89
A+200ppmBHT	1.14	1.31	B+200ppmBHT	1.43	1.27
A+100ppmPG	1.67	1.92	B+100ppmPG	2.58	2.28
A+200ppmVE	0.98	1.13	B+200ppmVE	1.25	1.11
A+100ppm 柠檬酸	2.26	2.60	B+100ppm 柠檬酸	2.93	2.59

续表 3

样 品	OSI 值(h)	PI 值	样 品	OSI 值(h)	PI 值
A+50ppm 柠檬酸	2.21	2.53	B+50ppm 柠檬酸	2.90	2.57
A+20ppm 柠檬酸	2.05	2.36	B+20ppm 柠檬酸	2.83	2.50
A+500ppm 柠檬酸单甘酯	2.37	2.72	B+500ppm 柠檬酸单甘酯	2.79	2.47
A+200ppmBHA +100ppm 柠檬酸	2.92	3.36	B+200ppmBHA +100ppm 柠檬酸	3.38	2.99
A+200ppmBHT +100ppm 柠檬酸	2.63	3.02	B+200ppmBHT +100ppm 柠檬酸	3.22	2.85
A+100ppmPG +100ppm 柠檬酸	3.03	3.48	B+100ppmPG +100ppm 柠檬酸	3.81	3.37
A+200ppmVE +100ppm 柠檬酸	2.70	3.10	B+200ppmVE +100ppm 柠檬酸	3.25	2.88
A+100ppmPG +500ppm 柠檬酸单甘酯	3.42	3.93	B+100ppmPG +500ppm 柠檬酸单甘酯	3.63	3.21

PI=Protective Index=加添加物的 OSI 值/不加添加物的 OSI 值

A 表示大豆高级烹调油

B 表示菜子高级烹调油

在食用油脂中很多化合物都显示了钝化金属的性能,这些化合物主要是:多羧酸和醇类白出氨酸(Chelidamic acid),羰甲基-硫氢基琥珀酸,琥珀酸和硫代二琥珀酸的十八基单酯,大豆卵磷脂,硫代二醋酸和其它含硫化物,植酸,柠檬酸,山梨醇和磷酸。所有的钝化金属的化合物具有游离羟基或羰基。根据含氮配位化合物的研究,Schwab^[9]等首先提出,食用油中络合的微量金属留存于 Werner 配位络合物中,因此金属钝化剂的作用是与助氧化金属络合起来并将金属包容在络合结构或环状结构中,从而使金属不能再起到助氧化作用。柠檬酸是最有效的金属钝化剂之一。由表 3 看,柠檬酸对钝化油脂中的金属离子和提高油脂 OSI 值是非常有效的。值得一提的是有的工厂在生产中脱臭前加入柠檬酸,但由于柠檬酸在 125~200℃ 以上时会迅速裂解,当脱臭温度 200℃ 时,10min 后的油脂中已检测不到柠檬酸。因此作为高级油脂产品,为了提高其 OSI 值,成品中加入金属钝化剂是必要的。由于柠檬酸在油脂中的溶解度较小,一般在 50ppm 以下,且并非真正的溶解而是以分散为主,因此试验中使用了硬脂酸甘油一酯的柠檬酸酯来代替柠檬酸,由表 3 的结果看出,效果也是令人满意的。其原因是在分子结构中仍含有二个羰基呈游离态,因而仍具有钝化金属离子的作用。硬脂酸甘油一酯的柠檬酸酯比柠檬酸更易溶于油脂而不需要任何载体。

由表 3 还可以看出,如果高级烹调油中同时加入柠檬酸或其硬脂酸甘油一酯的柠檬酸酯与 PG 能够大大提高油脂的 OSI 值,其保护指数 PI 值可达 3.2~3.9,大大提高了高级烹调油的货架寿命。若单纯加入某种抗氧剂效果是不理想的。

2.4 温度对菜子高级烹调油 OSI 值的影响

温度对高级烹调油的 OSI 值的影响很大,大豆油等的温度与 OSI 值的关系,Gerardl 已进行了研究,本文主要对菜子高级烹调油进行探讨。图 2 是用 Rancimat 方法在不同温度下测得的 OSI 值与温度的关系。由图 2 看出温度与 OSI 值无线性关系,为此将图 2 的数据按 $\log \text{OSI} - T$ 作图得图 3。由图 3 看出,油脂 OSI 值的对数与温度呈线性关系,其方程式为: $\log \text{OSI} = -0.030103 T + 4.08948$ 。这一关系的发现其意义在于,对一种油脂,在测得了方

程式后,可根据方程式容易的算出某个温度油脂的 OSI 值。但限于实验条件限制,以上方程式是在 100~140 C 范围内测定的,因而在常温下使用还有不少问题。尽管如此,在目前还没

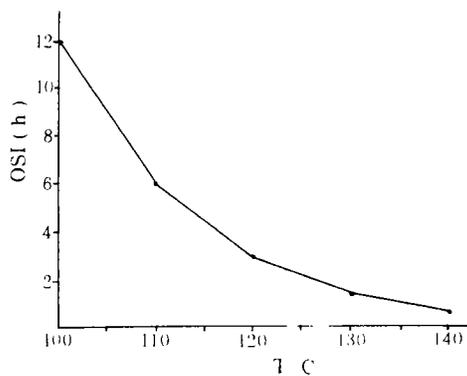


图2 菜子高级烹调油 OSI 值与温度的关系

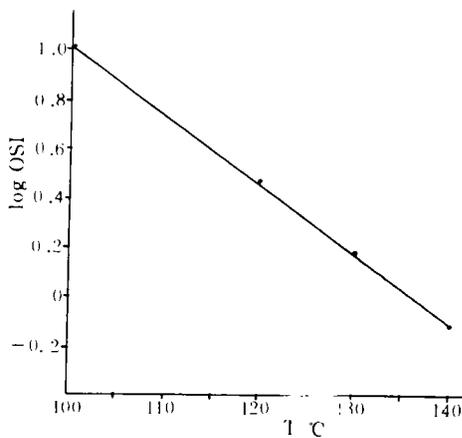


图3 菜子高级烹调油 logOSI 值与温度的关系

有更好的方法时用来估算常温下的 OSI 值时还是有一定参考价值的。表 4 为常温贮存与用以上公式算得的 OSI 值。由表 4 看出,公式计算法在不同的温度与常温下的 OSI 值相差较大,但由于油脂在贮存过程中,OSI 值受诸多条件的影响,是一个很复杂的过程,故这一现象的产生仍属正常。需要说明的是各种油脂以及同种不同批油脂的 OSI 值不尽相同,因而每个样品必须建立各自的方程式。

表 4 不同方法测得的 OSI 值

方 法	20 C OSI 值(h)	30 C OSI 值(h)	20 C OSI 值(月)	30 C OSI 值(月)
公式法	3067	1536	4.3	2.1
常温贮存	2520	1680	3.5	2.3

3 结 论

- 1) 国产高级烹调油 OSI 值大多偏低,其主要原因是油脂中助氧化金属离子所致。
- 2) 单纯使用抗氧剂来提高高级烹调油的 OSI 值效果不明显。金属钝化剂更重于抗氧剂。
- 3) 解决高级烹调油 OSI 值偏低问题,以柠檬酸或硬脂酸甘油一酯的柠檬酸酯与 PG 混合使用效果最佳,可大大提高高级烹调油的 OSI 值,为我国提高高级烹调油的货架寿命提供了依据。
- 4) 高级烹调油的 logOSI 与 T 成线性关系,这一结果虽在 100~140 C 下得到的,但对估算常温下 OSI 值具有一定参考价值。

参 考 文 献

- 1 Luour, Lechartier M G, Formey M. Rev Fr Corps Gras, 1965,12:253
- 2 Gunstome F D. JAOCS, 1984,61:441
- 3 Frankel E N. Ibid, 1984,61:1908
- 4 Taylor M J. JAOCS, 198. 622
- 5 Hui-Rong Liu. JAOCS, 1992,69:528
- 6 中国油脂. 1994,1
- 7 贝雷. 油脂化学与工艺学. 轻工业出版社,1989
- 8 Gerard L. Hasenhuettl. JAOCS, 1992.69:525
- 9 Bailey A E. JAOCS, 1949,26:166

Study on the OSI Values of Oils and Fats

Cao Dong

(Dept. of Food Resources Sci. and Eng.)

Abstract The relationship between the OSI values of oils and Fats and the fatty acid compositions of oils and fats, the effects of antioxidants and metal deactivators on the OSI values of oils and fats were researched in this paper. The result indicates that the domestic cooking oil containing lower OSI value could be caused from the high metal ione contents which accelerate the oxidation reaction. Then a method is given to solve the gestion of lower OSI values. The relationship between the OSI values and the temperatures was also discussed.

Key-words Oil stability; Antioxidants; Vegearahle oils