

文章编号:1673-1689(2010)06-0825-04

氧气含量对花生油氧化的影响

范婧, 向传万, 姜元荣

(丰益(上海)生物技术研发中心有限公司, 上海 200137)

摘要: 油脂氧化易引起过氧化值升高和风味劣变,市售食用油的货架贮存期较长,上述问题比较突出。因此,越来越多油脂企业开始关注油脂氧化的问题。作者研究的主要目的是考察不同氧气含量对油脂氧化速率及风味的影响。将顶空充入不同氧气量的7组油样置于70℃烘箱中连续存放4d,以加速氧化。结果表明,氧气含量对油脂氧化的程度及其风味的影响明显。4d内,充入氧气量为51.8 mg的油样过氧化值升高12.42 mmol/kg,而充入氧气量为3.2 mg的油样过氧化值仅升高3.58 mmol/kg,氧气含量与油脂氧化程度及氧化速率间有良好的线性关系。

关键词: 氧气;过氧化值;氧化速率;风味

中图分类号: TS 225.12

文献标识码: A

Influence of Oxygen Concentration on the Oxidation of Peanut Oil

FAN Jing, XIANG Chuan-wan, JIANG Yuan-rong

(Wilmar Biotechnology Research & Development Center (Shanghai) Co., Ltd, Shanghai 200137, China)

Abstract: The oxidation of fat and oils leads to the increase of peroxide value (PV) and flavor deterioration. More and more attention has been paid to prevent the oxidation of oils, especially in the case of consumer pack edible oils for its long shelf life. The purpose of this study was to investigate the effect of the oxygen content on the oil oxidation rate and flavor in airtight packages. Seven samples injected with different oxygen concentrations in the headspace of the erlenmeyers had been put in a 70℃ oven to accelerate the oxidation. The results showed that the influence of oxygen concentration on the oxidation was significant. The PV of the sample with 51.8 mg injected oxygen was increased by 12.42 mmol/kg in 4 days, while only 3.58 mmol/kg of PV was increased for the sample with 3.2 mg oxygen injected. There was positive correlation between oxygen concentration and PV.

Key words: oxygen, peroxide value, oxidation rate, flavor

油脂在储存和加工过程中,常常会受到氧气、光照、温度等一些外界条件的影响,促使油脂发生一系列复杂的变化。其中,油脂氧化是最主要的一个反应。油脂在存放过程中,容易受空气中的氧气

氧化,产生过氧化物。这些物质作为脂类氧化的初期产物并不稳定,经过复杂的分裂和相互作用,最终形成油脂酸败特征的一些低分子物质,产生哈味,从而影响了油脂本身特有的风味。因此,测定

收稿日期:2009-12-24

作者简介:范婧(1986—),女,四川成都人,工学学士,工程师,主要从事油脂风味研究。

Email: fanjksfl@wilmar-intl.com

油脂的过氧化值成为国家食品卫生检验强制项目。

氧气是引起油脂氧化的最重要因素。随着氧气浓度的增加,油脂的过氧化值有明显的增加,油脂的风味也会变差,也可以说,包装内氧气含量也影响着油脂氧化的程度。另外,顶空氧气含量对油脂氧化速率也有着重要的影响^[1,2]。在较低氧气分压条件下,油脂的氧化速率与氧气浓度有很大关系^[3,4]。Kristina 等^[5,6]认为,油脂氧化消耗氧气的速率与氧气初始含量有明显的对应关系。初始氧气含量越高,油脂氧化消耗氧气速率越快,因此,油脂过氧化值增长的速率也越快。

目前食用油的保质期均为 18 个月,货架期内产品由于受到氧气、光照、温度等因素影响,极易被氧化。引起油脂氧化的众多因素中,光照、温度等因素是自然因素,产品在存放及运输过程中不可控制。而包装内氧气可采用适当的方式去除,是可控因素。为此,作者通过向充氮包装的食用油中充入不同量的氧气,针对氧气量对油脂过氧化值的增长速率(即氧化速率)及样品在一定时间内的氧化程度和风味劣变情况作了相应的实验,评估氧气含量对油脂氧化以及风味劣变的影响。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

浓香花生油:品质指标符合一级花生油国家标准,市售;氧气:纯度,99.99%。

1.2 仪器

100 mL 棕色玻璃瓶;真空泵,恒温烘箱等。

1.3 样品处理及存放

样品进行抽真空处理 2 h,保证油样中不含空气。

将油样分装于 7 组样品瓶中(50 g/瓶),分别向 7 组样品中添加不同量的氧气,充氧气量分别为 3.2、4.3、6.3、12.9、26.2、38.8、51.8 mg。

采用烘箱实验加速油脂氧化,样品于 70 ℃烘箱中连续存放 4 d,每 1 天测定一次样品的过氧化值,并测定其挥发性物质组分,分析样品过氧化值的变化情况。

1.4 油脂过氧化值的测定

过氧化值测定严格按照 GB/T5538—1995 标准进行操作。

1.5 油脂氧化速率测定

氧化速率直接反映了一段时间内油脂受氧化的快慢。实验选用 1~2 d 内的平均氧化速度来反映油样在不同氧气浓度条件下快速氧化的情况。

氧化速率计算公式:

$$a = \frac{(PV_2 - PV_1)}{\Delta t} \quad (\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$$

式中:a 为一段时间内的氧化速率,mmol · kg⁻¹ · d⁻¹; PV₁ 为样品存放那个第 1 天的过氧化值,mmol/kg; PV₂ 为样品存放那个第 2 天的过氧化值,mmol/kg;Δt 为时间差值,d。

1.6 感官评价

评价人员为 10 位感官评价经验丰富的工作人员。

感官评价采用评分制,感官评价人员对 70 ℃烘箱条件下加热 4 d 的 7 个样品按照氧化味的强度进行评分。评价标度按照 GB/T 16290—1996《感官分析 方法学 使用标度评价食品》中“评价强度的六分标度”进行操作,评价标度见表 1。

表 1 油样氧化味感官评价标度
Tab. 1 Sensory evaluation on rancid flavor

氧化味强度	分值
不存在的	1
非常轻微的	2
轻微的	3
明确的	4
显著的	5
非常显著的	6

2 结果与amp;讨论

70 ℃烘箱实验下各组油样的过氧化值随时间变化的增长曲线,如图 1 所示。

从图 1 可以看出,各组油样的过氧化值均随着时间的增加而增加。充氧量越多,过氧化值的增长幅度也越大。4 天内,变化最大者为充氧 51.8 mg 的油样,过氧化值从最初的 1.62 mmol/kg 增长为 14.04 mmol/kg。其他各组变化也较为明显。

由图 1 分析各组油脂过氧化值增长趋势,发现各组过氧化值的增长趋势大致相同,即随着时间的增长呈明显的上升趋势。各组增长幅度也有较明显的变化。充氧量分别为 4.3 mg 和 3.2 mg 两个油样增长幅度大致相同,起始的 1.62 mmol/kg 分别上升至 5.21 mmol/kg 和 5.11 mmol/kg。当充氧量达到 12.9 mg 时,油样的过氧化值开始有较大的增长幅度。充氧量为 51.8 mg 和 38.8 mg 两组油样的过氧化值增长幅度非常明显,从起始的 1.62 mmol/kg 分别上升至 14.04 mmol/L 和 11.00 mmol/L。由以上数据可以看出,氧气量直接影响

了油脂过氧化值的增长幅度,是影响油脂品质的一个重要的因素。油脂在加热过程中易于氧气结合生成氧化物,并随着时间的延长进一步氧化成过氧化物^[6],过氧化值直接反应了油样中过氧化物的含量。图1中各组油样过氧化值的增长幅度与容器中氧气含量正相关,氧气含量多,则过氧化值的增长幅度大,反之亦然。

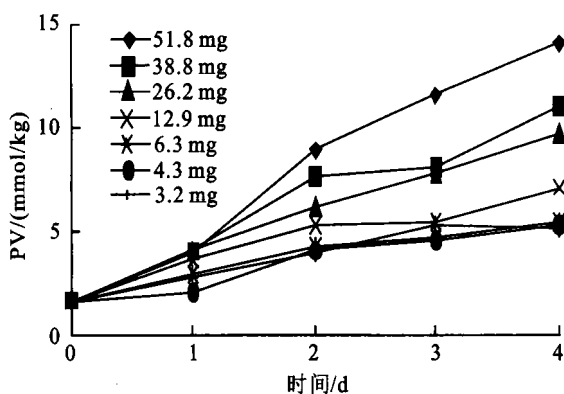


图1 不同氧气含量对油样存放过程中过氧化值的影响

Fig. 1 Effect of oxygen concentration on PV during storage

2.1 氧气含量对油脂氧化程度的影响

分析顶空氧气量与最终过氧化值的关系。发现,过氧化值的变化量与顶空氧气含量之间存在较好的线性关系。分析结果如图2所示。

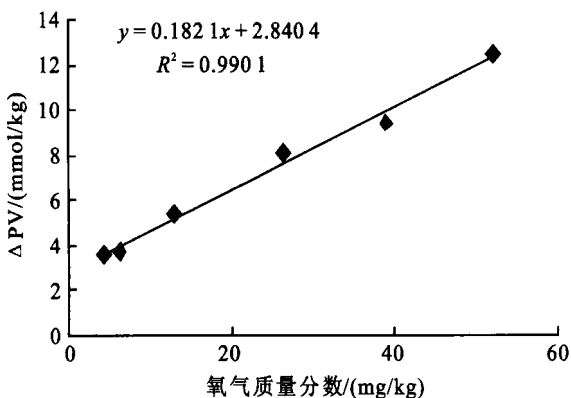


图2 氧气质量分数与4 d内油脂过氧化值增量的线性关系

Fig. 2 Linear relation between oxygen concentration and the increase of PV in 4 days

从图2可以看出,随着顶空氧气含量增加,油样70℃条件下存放4 d后最终过氧化值增长幅度也随之增加,顶空氧气量对油样过氧化值的增长幅度影响明显。本次实验所选的7个梯度,可以看到氧气量与油脂过氧化值变化量存在较好的线性关系,得到回归曲线: $y = 0.1816x + 2.8609$ ($r = 0.99$)。通过此方程可以推测相应条件下油脂氧化的程度,做出相应的风险评估。

2.2 氧气含量对油脂氧化速率的影响

结合图1所得过氧化值增长曲线,分析氧气含量与油脂氧化速率的关系。

油脂氧化反应初期,由于氧气量充足,各组油样受氧化较快;随着氧气消耗,反应逐渐减缓,过氧化值增长缓慢,直到反应后期,过氧化值应趋于平衡。为了减少误差,应尽可能选择油脂迅速氧化较短的一段曲线进行分析;同时,由于油脂氧化初期存在一段诱导期,在反应开始时各组油样的过氧化值的变化规律不明显,分析误差值较大。实验选用反应1~2 d的平均氧化速率来作为后续实验的分析对象,以此来评价氧气对油脂氧化速率的影响程度。

各组油样1~2 d的氧化速率与顶空氧气之间的关系见图3。

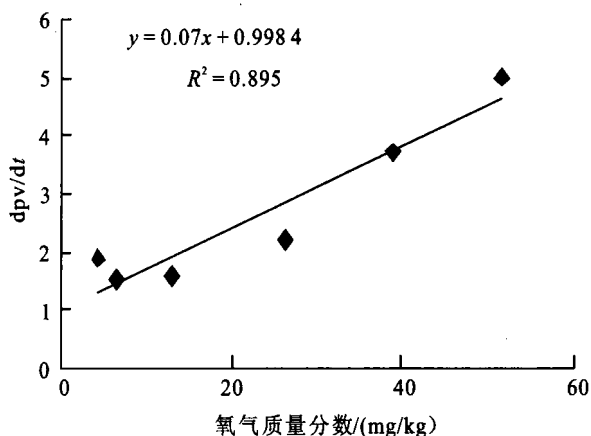


图3 顶空氧气质量分数与氧化速率的线性关系

Fig. 3 Linear relation between headspace oxygen concentration and oxidation rate

图3中,纵坐标表示不同顶空氧气含量条件下油样1~2 d的过氧化值增长速率,横坐标表示顶空氧气含量。可以看到,随着顶空氧气含量增多,油脂的氧化速率也在逐渐增快,氧气含量对油脂氧化速率的影响明显。氧化速率与时间在1~2 d范围内有良好的线性相关性,得出动力学方程: $dpv/dt = 0.0718 C_{O_2} + 0.9302$ ($r = 0.96$)。

综合以上分析,发现,当充入顶空氧气的含量不大于6.3 mg时,70℃条件下存放4 d后过氧化值基本趋于平衡,且过氧化值符合国家标准(一级压榨花生油, $PV < 6.0$ mmol/kg)。当充入氧气量达到12.9 mg时,油样的过氧化值开始明显升高,70℃条件下存放4 d后各组油样过氧化值均远超过一级压榨花生油国家标准。因此,为了保证产品的品质,需采取相应的措施严格控制氧气含量。对于包装中氧气含量的控制,仍需进一步研究分析,包括包装材料的透气性、包装内可允许的最低氧气含量等。

2.3 感官评价

10 位评价人员对 70 ℃烘箱条件下加热 4 d 的样品进行感官评价,并根据样品氧化味的强度进行打分,分别取 10 位评价人员对每组样品分值的平均值作为评价结果。

评价结果表明,随着油样顶空含量增加,氧化味强度随之增强,充入氧气量与油样的氧化味强度正相关。这是因为在油脂氧化过程中,产生大量的过氧化物,这些过氧化物极不稳定,经过复杂的变化分解成一些小分子物质,主要是带有氧化味的醛类、酮类物质,这些小分子物质是引起油脂不良风味(氧化味、豆腥味等)的主要成分。因此,充入氧气越多就会产生越多过氧化物,从而分解产生越多小分子醛、酮类物质,对油样风味影响越大。实验结果表明,产生大量过氧化物是引起食用油风味劣变的直接原因;而高氧含量是引起油脂过氧化值升高、风味劣变的根本原因。

为了保证产品的风味良好,需要采取适当的措

施来抑制风味劣变。对于引起油脂氧化的 3 个主要因素,光照和温度两因素是自然因素,在运输和储存过程中不易控制,而控制氧气含量则可通过真空脱气和充氮来改善,便于操作。因此,对于现有食用风味油脂来说,控制氧气含量以保证产品风味是最直接的手段,从而保证产品的良好风味。

3 结 语

顶空氧气含量对油脂氧化程度以及油脂氧化的速率有显著的影响。顶空氧气含量高的油样氧化反应剧烈,其氧化速率快,且氧化程度深。随着顶空氧气量减少,氧化程度及氧化速率有明显的改善。市场现有的食用风味油脂,大多数未采取适当的方法防止油脂氧化而导致货架期内产品风味劣变。对于引起油脂氧化的各因素来说,控制氧气含量是最根本和最有效的手段。

参考文献(References):

- [1] Koelsch C M, Downes T W, Labuza T P. Hexanal formation via lipid oxidation as a function of oxygen concentration: Measurement and kinetics[J]. *Journal of Food Science*, 1991, 56, 816—834.
- [2] Karel M. Packaging protection for oxygen—sensitive products[J]. *Food Technology*, 1974, 8, 50—65.
- [3] Labuza T P. Kinetics of lipid oxidation in foods[J]. *CRC Critical Reviews in Food Technology*, 1971, 2, 355—4—5.
- [4] Schwarzberg H G, Hartel R W. Physical chemistry of foods[M]. New York: Marcel Dekker Inc., 1992.
- [5] Kristina Andersson, Hans Lingnert. Influence of oxygen concentration and light on the oxidative stability of cream powder [J]. *Levensm. Wiss. u. Technol*, 1998, 31, 169—176.
- [6] 龚燕,朱瑜,张银志,等. 微波处理对几种常见油脂的品质影响[J]. *食品与生物技术学报*, 2009(2):315—319.
GONG Yan, ZHU Yu, ZHANG Yin-zhi, et al. Studies on the effect of microwave treatment on the quality of edible oil [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2009(3):315—319.

(责任编辑:朱明)