

林 洁. 柚子皮总黄酮对食用油脂的抗氧化作用[J]. 江苏农业学报, 2020, 36(4): 1054-1059.
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2020.04.035

柚子皮总黄酮对食用油脂的抗氧化作用

林 洁

(山东商务职业学院食品工程系, 山东 烟台 264670)

摘要: 以柚子皮为原料,通过烘箱强化贮藏试验,研究了柚子皮总黄酮对食用油脂的抗氧化作用。结果表明,柚子皮总黄酮对羟基自由基和超氧阴离子自由基的清除能力强于没食子酸丙酯(PG)、维生素 E 和茶多酚;0.20%柚子皮总黄酮对紫苏油、橄榄油及翅果油均具有一定的抗氧化作用;柚子皮总黄酮添加量对橄榄油的抗氧化能力呈现剂量-效应关系;0.20%柚子皮总黄酮对橄榄油的抗氧化效果弱于 0.20%柠檬酸,强于 0.20% PG、0.20% 维生素 E 和 0.20% 茶多酚;柚子皮总黄酮分别与其他抗氧化剂柠檬酸、维生素 E、PG 复配具有协同增效作用,其中,0.10%柚子皮总黄酮与 0.10%柠檬酸复配对橄榄油的抗氧化效果最佳。

关键词: 柚子皮;总黄酮;食用油脂;抗氧化作用

中图分类号: TS202.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2020)04-1054-06

Antioxidant activity of total flavonoids extracted from shaddock skins on edible oils and fats

LIN Jie

(Department of Food Engineering, Shandong Business Institute, Yantai 264670, China)

Abstract: With shaddock skins as raw material, the antioxidant activity of total flavonoids extracted from shaddock skins on edible oils and fats was studied through oven strengthen storage experiment. The results showed that the scavenging capacity of shaddock skins total flavonoids on hydroxyl radical and superoxide anion radical was stronger than that of propyl gallate (PG), vitamin E and polyphenols. The 0.20% shaddock skins total flavonoids had certain antioxidant effects on perilla oil, olive oil and samara oil. Moreover, the antioxidant capacity of olive oil was affected by the addition of total flavonoids extracted from shaddock skins. The antioxidant effect of 0.20% shaddock skins total flavonoids on olive oil was weaker than that of 0.20% citric acid, stronger than that of 0.20% PG, 0.20% vitamin E and 0.20% polyphenols. There was synergistic interaction between shaddock skins total flavonoids and antioxidants such as citric acid, vitamin E, PG and the combination of 0.10% shaddock skins total flavonoids and 0.10% citric acid had the best antioxidant effect on olive oil.

Key words: shaddock skins; total flavonoids; edible oils and fats; antioxidant activity

近年来,随着生活水平的不断提高,食用油脂的安全问题受到人们日益关注和重视^[1-2]。食用油脂在储藏过程中往往会受到空气、温度及微生物等的影响,发生脂质过氧化,这不仅会造成油脂品质、风

味及营养价值的降低,而且会产生对人体有害的自由基和过氧化物,长期食用严重影响人体健康^[3-4]。目前,添加抗氧化剂是延缓油脂氧化的最主要的方法,传统的抗氧化剂主要以人工合成为主,如丁基羟基茴香醚(BHA)、没食子酸丙酯(PG)等,因其具有潜在毒性,过量使用常导致癌变、畸形,已逐渐被一些国家限制或禁止使用^[5-6]。安全、高效、无毒副作用的天然抗氧化剂开发已成为当今食品科学研究领

收稿日期:2020-01-04

作者简介:林 洁(1982-),女,山东烟台人,硕士,讲师,主要从事粮油储藏和食品分析研究。(Tel) 18510013479;(E-mail) sx20120715@163.com

域的重点和发展趋势^[7-8]。

天然抗氧化剂主要来源于植物、动物、微生物,较合成抗氧化剂在安全方面具有独特优势^[9]。现今,已报道的有助于提高食用油脂抗氧化能力的天然抗氧化剂主要包括茶多酚、维生素 E、迷迭香提取物、植物甾醇酯、火棘果黄酮、中草药提取物等,天然抗氧化剂已逐渐在食用油脂储藏保鲜中发挥重要作用^[10-14]。柚[*Citrus maxima* (Burm) Merr.]属于芸香科柑橘树常绿乔木,在中国南部广泛种植,面积和产量均居世界首位。柚皮具有多孔结构,富含黄酮、多糖、膳食纤维、香精油等多种活性成分,已成功应用于环境、制药和食品等领域^[15]。然而,目前关于柚子皮总黄酮对食品尤其是食用油脂抗氧化性能方面的影响研究尚未见相关报道。因此,本研究以柚子皮为原料,研究了柚子皮总黄酮对食用油脂抗氧化作用的影响,对提高柚产业附加值和减少环境污染具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 试验材料

未添加抗氧化剂的紫苏油和橄榄油购自烟台粮油开发有限公司,翅果油购自山西琪尔康翅果生物制品有限公司。柚子品种为蜜柚,购自烟台农贸市场,柠檬酸、茶多酚、维生素 E、PG、无水乙醇、无水碳酸钠及碘化钾均为分析纯,购自上海生工生物工程有限公司。

1.2 试验仪器

本研究的试验仪器主要有:TA-4000 型旋转蒸发仪,JK-G-750B2 型高速多功能粉碎机,RE2000-A 旋转蒸发仪,FD-1B-50 型冷冻干燥机,DHG-9030A 型电热恒温干燥箱,BWS-5 恒温水浴锅,ESJ200-4A 型电子天平。

1.3 试验方法

1.3.1 试验设计 (1)柚子皮总黄酮对羟基自由基和超氧阴离子自由基的清除:分别以柚子皮总黄酮、柠檬酸、茶多酚、维生素 E 及 PG(没食子酸丙酯)为抗氧化剂,添加量(质量分数)为 0(对照,CK)、0.05%(处理 1,T1)、0.10%(处理 2,T2)、0.15%(处理 3,T3)、0.20%(处理 4,T4)和 0.30%(处理 5,T5),进行羟基自由基和超氧阴离子自由基的清除试验,比较柚子皮总黄酮与其他抗氧化剂的清除效果;(2)柚子皮总黄酮对不同食用油脂的抗氧化作

用:以柚子皮总黄酮为抗氧化剂,添加量(质量分数)为 0.20%,食用油脂为紫苏油、橄榄油和翅果油,进行抗氧化试验,分析柚子皮总黄酮对不同食用油脂的抗氧化效果;(3)不同添加量的柚子皮总黄酮对橄榄油的抗氧化作用:以柚子皮总黄酮为抗氧化剂,添加量(质量分数)分别为 0.05%、0.10%、0.15%、0.20%和 0.30%,食用油脂为橄榄油,进行抗氧化试验,分析柚子皮总黄酮添加量与橄榄油抗氧化强度的关系;(4)柚子皮总黄酮与其他抗氧化剂的效果比较:分别以柚子皮总黄酮、柠檬酸、茶多酚、维生素 E 及 PG 为抗氧化剂,添加量均为 0.20%,食用油脂为橄榄油,进行抗氧化试验,比较柚子皮总黄酮与其他抗氧化剂对橄榄油的抗氧化效果;(5)柚子皮总黄酮与其他抗氧化剂的协同增效作用:分别以柚子皮总黄酮、柚子皮总黄酮+柠檬酸(1:1,质量比)、柚子皮总黄酮+茶多酚(1:1,质量比)、柚子皮总黄酮+维生素 E(1:1,质量比)和柚子皮总黄酮+PG(1:1,质量比)为抗氧化剂,添加量均为 0.20%,食用油脂为橄榄油,进行抗氧化试验,分析不同抗氧化剂与柚子皮总黄酮复配的协同增效作用。

1.3.2 柚子皮总黄酮提取方法 选择无明显发霉变质且色泽油亮的柚子进行清洗、剥皮和切块,然后置于干燥箱中,60℃干燥 12 h,采用多功能粉碎机粉碎烘干的柚子皮并过 100 目筛。参照李志锐等^[16]的方法获取柚子皮总黄酮提取液,并用旋转蒸发仪浓缩后冷冻干燥,保存、备用。

1.3.3 羟基自由基清除试验 依次向 20 ml 比色管中加入浓度为 2 mol/L 的 FeSO_4 溶液 3 ml,2 mol/L H_2O_2 溶液 3 ml,迅速摇匀后,再加入 3 ml 浓度为 6 mol/L 的水杨酸溶液,迅速摇匀后于 37℃水浴中恒温 15 min,取出后加入定量的抗氧化剂,最后用蒸馏水将总体积补充至 15 ml,继续在 37℃水浴中恒温 15 min,于波长 510 nm 下测其吸光值 A_0 、 A_x 及 A_{x0} ,并按如下公式计算清除率:清除率 = $[1 - (A_x - A_{x0}) / A_0] \times 100\%$,其中, A_0 表示空白对照液吸光值; A_x 表示待测样品液吸光值; A_{x0} 表示本底吸光值。

1.3.4 超氧阴离子自由基清除试验 参照张俊生等^[17]的方法,于 325 nm 下测定反应体系的吸光值 A 、 A_j 及 A_0 ,并按如下公式计算清除率:清除率 = $[1 - (A - A_j) / A_0] \times 100\%$,其中, A 表示抗氧化剂加入邻苯三酚及缓冲溶液后的吸光值; A_j 表示抗氧化剂加入

缓冲溶液后的吸光值; A_0 为表示缓冲溶液加入邻苯三酚后的吸光值。

1.3.5 油脂抗氧化性试验 采用烘箱强化储藏法进行油脂抗氧化性能试验,将 30 g 食用油脂置于 100 ml 三角烧瓶中,加入定量的抗氧化剂并混匀,以不加抗氧化剂的食用油脂为空白对照。将上述样品敞口放置于 $(60.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 的烘箱中强化储藏,1 d 搅拌 1 次,并进行位置调整,每隔 2 d 测定 1 次各样品的过氧化值和酸价,测定方法分别参照 GB/T 5538-2005^[18]和 GB/T 5009.37-2003^[19]中的方法。

1.4 数据处理与统计分析

数据计算及作图采用 EXCEL 2007 进行,用 SPSS 13.0 进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 柚子皮总黄酮对羟基自由基的清除

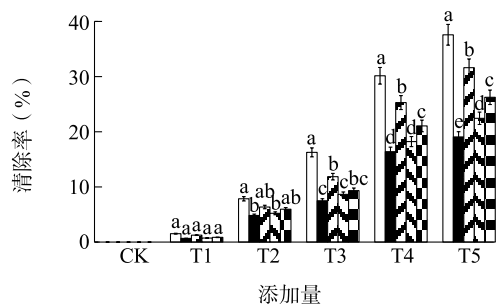
由图 1 可知,随着 5 种抗氧化剂添加量的增大,羟基自由基的清除效果逐渐增强;同一添加量下,5 种抗氧化剂对羟基自由基的清除能力由强到弱依次为柠檬酸、柚子皮总黄酮、PG、维生素 E 及茶多酚。在添加量为 0.30% 时,柚子皮总黄酮对溶液中羟基自由基的清除率为 31.62%,较柠檬酸低 5.96% ($P < 0.05$),较茶多酚、维生素 E 和 PG 分别高 12.56%、9.18% 和 5.37% ($P < 0.05$)。图 1 说明,柚子皮总黄酮对羟基自由基的清除能力明显强于茶多酚、维生素 E 和 PG,且清除能力随着添加量的增加而逐渐升高,呈明显的剂量-效应关系。

2.2 柚子皮总黄酮对超氧阴离子自由基的清除

如图 2 所示,5 种抗氧化剂对超氧阴离子自由基的清除能力随着添加量的增加而呈现先逐渐上升而后趋于平稳的趋势。同一添加量下,5 种抗氧化剂对超氧阴离子自由基的清除能力由强到弱依次为柠檬酸、柚子皮总黄酮、PG、维生素 E 及茶多酚。在添加量为 0.20% 时,柚子皮总黄酮对溶液中超氧阴离子自由基的清除率为 29.96%,较柠檬酸低 3.77%,较茶多酚、维生素 E 和 PG 分别高 7.39%、5.21% 和 1.59%。说明,柚子皮总黄酮对超氧阴离子自由基的清除能力明显强于茶多酚、维生素 E 和 PG,且清除能力随着添加量的增加而呈现先逐渐升高后趋于平稳的趋势。

2.3 柚子皮总黄酮对不同食用油脂的抗氧化作用

由图 3a 可知,随着试验时间的延长,3 种食用

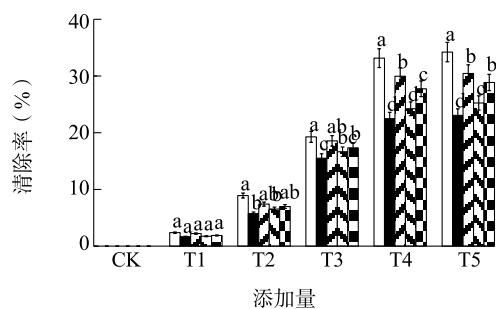


□ 柠檬酸; ■ 茶多酚; ▨ 柚子皮总黄酮; ▩ 维生素E; ▪ PG

CK、T1、T2、T3、T4、T5 分别表示柚子皮总黄酮、柠檬酸、茶多酚、维生素 E 及 PG 的添加量(质量分数)分别为:0、0.05%、0.10%、0.15%、0.20%、0.30%。图中同一添加量处理下不同小写字母表示不同抗氧化剂间差异达到显著水平 ($P < 0.05$)。

图 1 柚子皮总黄酮对羟基自由基的清除能力

Fig.1 The scavenging capacity of shaddock skins total flavonoids on hydroxyl radical



□ 柠檬酸; ■ 茶多酚; ▨ 柚子皮总黄酮; ▩ 维生素E; ▪ PG

CK、T1、T2、T3、T4、T5 见图 1 注。图中同一添加量处理下不同小写字母表示不同抗氧化剂间差异达到显著水平 ($P < 0.05$)。

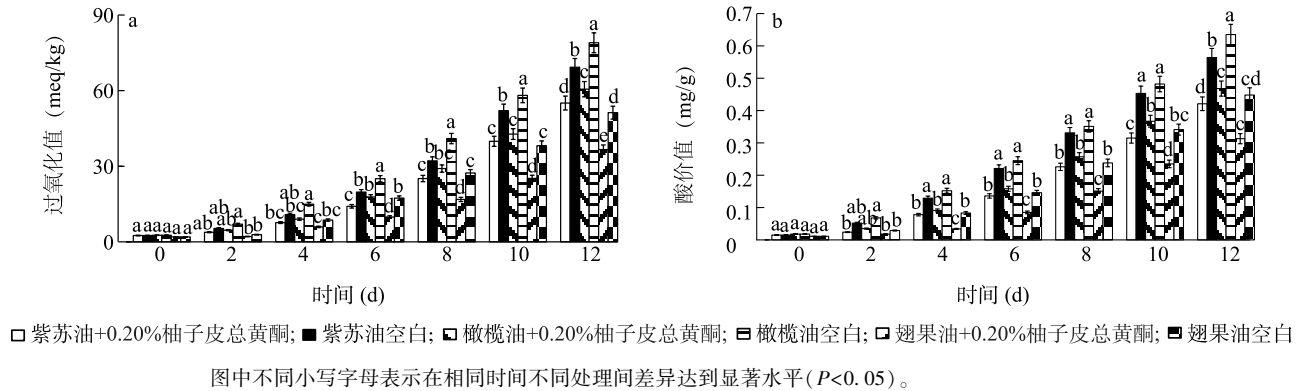
图 2 柚子皮总黄酮对超氧阴离子自由基的清除能力

Fig.2 The scavenging capacity of shaddock skins total flavonoids on superoxide anion radical

油脂过氧化值均呈现逐渐增大的趋势;与空白食用油脂相比,添加 0.20% 柚子皮总黄酮可明显降低食用油脂的过氧化值。在试验第 12 d,未添加抗氧化剂的紫苏油、橄榄油和翅果油的过氧化值分别达到 69.28 meq/kg、78.99 meq/kg 和 51.26 meq/kg,而添加 0.20% 柚子皮总黄酮的 3 种食用油脂的过氧化值则分别为 55.08 meq/kg、60.58 meq/kg 和 36.62 meq/kg,其中,橄榄油过氧化值降幅最大,达到 18.41 meq/kg。如图 3b 所示,3 种食用油脂的酸价均随着试验时间的延长而呈现逐渐增大的趋势;添加 0.20% 柚子皮总黄酮的食用油脂的酸价较对应的空白食用油脂有明显降低。在试验第 12 d,未添加抗氧化剂的紫苏油、橄榄油和翅果油的酸价

值分别为 0.564 mg/g、0.635 mg/g 和 0.448 mg/g, 而添加 0.20% 柚子皮总黄酮的 3 种食用油脂的酸价值则分别达到 0.421 mg/g、0.468 mg/g 和 0.313 mg/g,

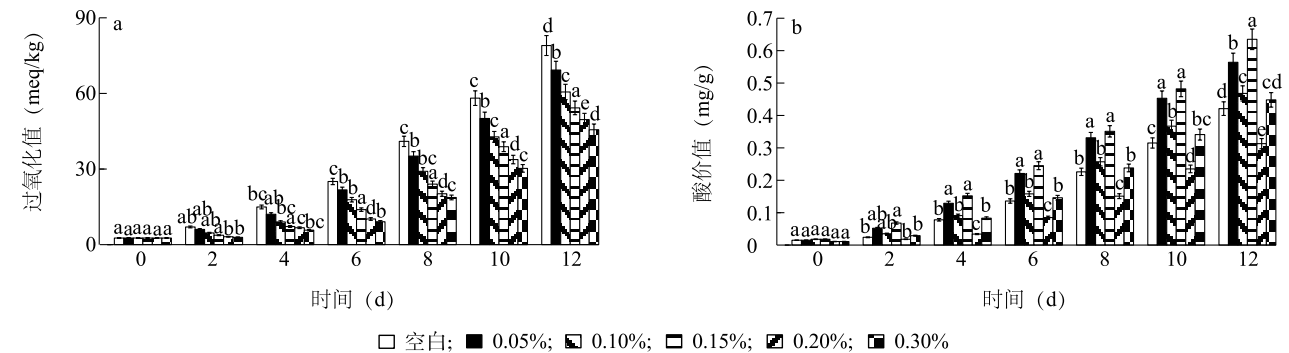
其中, 橄榄油酸价值降幅最大, 达到 0.167 mg/g。说明, 柚子皮总黄酮可明显提升食用油脂的抗氧化能力, 其中, 对橄榄油的抗氧化能力提升效果最好。



2.4 不同添加量的柚子皮总黄酮对橄榄油的抗氧化作用

如图 4 所示, 随着试验时间的延长, 橄榄油过氧化值及酸价值呈现逐渐升高的趋势; 与空白橄榄油相比, 添加柚子皮总黄酮可明显降低其过氧化值和酸价值, 且降低幅度随着添加量的增加而逐渐增大。在试验第 12 d, 空白橄榄油的过氧化值和酸价值分别为 78.99 meq/kg 和 0.635 mg/g, 而柚子皮总黄酮

添加量为 0.05%、0.10%、0.15%、0.20% 和 0.30% 时, 橄榄油的过氧化值分别达到 69.28 meq/kg、60.58 meq/kg、54.26 meq/kg、49.61 meq/kg 和 45.58 meq/kg, 酸价值分别达到 0.543 mg/g、0.468 mg/g、0.423 mg/g、0.388 mg/g 和 0.356 mg/g。这说明, 不同添加量的柚子皮总黄酮均可以不同程度地提升橄榄油的抗氧化能力, 且随着添加量的增加, 提升效果更显著, 呈现出明显的剂量-效应关系。

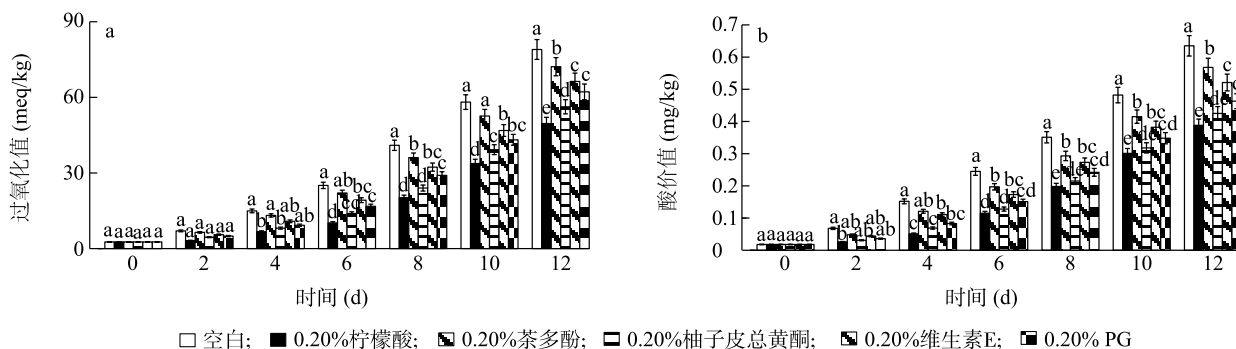


2.5 柚子皮总黄酮与其他抗氧化剂的抗氧化作用比较

由图 5 可知, 与空白橄榄油相比, 添加柚子皮总黄酮及其他抗氧化剂均可明显降低橄榄油的过氧化值和酸价值。在试验第 12 d, 空白橄榄油的过氧化值和酸价值分别为 78.99 meq/kg 和 0.635 mg/g, 而添加 0.20% 柠檬酸、0.20% 茶多酚、0.20% 柚子皮总

黄酮、0.20% 维生素 E 及 0.20% PG 的橄榄油的氧化值分别达到 49.61 meq/kg、72.17 meq/kg、56.26 meq/kg、66.31 meq/kg 和 62.19 meq/kg, 酸价值分别达到 0.388 mg/g、0.568 mg/g、0.425 mg/g、0.521 mg/g 和 0.463 mg/g。这说明, 不同抗氧化剂对橄榄油的抗氧化作用存在差异, 其中, 0.20% 柠檬酸抗氧化作用最强, 其次为 0.20% 柚子皮总黄酮、0.20%

PG、0.20%维生素E和0.20%茶多酚。



图中不同小写字母表示在相同时间不同抗氧化剂间差异达到显著水平($P < 0.05$)。

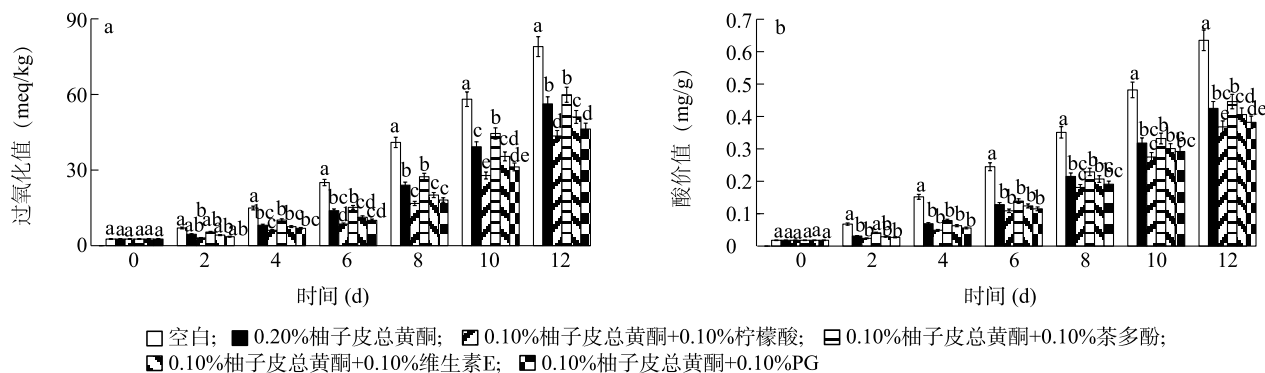
图5 柚子皮总黄酮与其他抗氧化剂的抗氧化作用比较

Fig.5 Antioxidant activity comparison of shaddock skins total flavonoids and other antioxidants

2.6 柚子皮总黄酮与其他抗氧化剂的协同增效作用

不同抗氧化剂复配时,各组分之间往往会发生一系列复杂的生化反应,致使抗氧化能力增强,表现出一定的协同增效作用^[20]。由图6可知,与空白橄榄油和添加0.20%柚子皮总黄酮的橄榄油相比,添加复配抗氧化剂可明显降低橄榄油的过氧化值和酸价值。在试验第12 d,空白橄榄油和添加0.20%柚子皮总黄酮的橄榄油的过氧化值分别为78.99 meq/kg和56.26 meq/kg,酸价值分别为0.635 mg/g

和0.425 mg/g,而添加0.10%柚子皮总黄酮+0.10%柠檬酸、0.10%柚子皮总黄酮+0.10%茶多酚、0.10%柚子皮总黄酮+0.10%维生素E和0.10%柚子皮总黄酮+0.10%PG的橄榄油的过氧化值分别达到43.53 meq/kg、59.88 meq/kg、51.08 meq/kg和46.29 meq/kg,酸价值分别达到0.368 mg/g、0.446 mg/g、0.406 mg/g和0.382 mg/g。这说明,柚子皮总黄酮分别与柠檬酸、维生素E及PG复配均可提升其抗氧化性能,其中,柠檬酸与柚子皮总黄酮的协同增效作用最强。



图中不同小写字母表示在相同时间不同抗氧化剂组间差异达到显著水平($P < 0.05$)。

图6 柚子皮总黄酮与其他抗氧化剂的协同增效作用

Fig.6 Synergistic interaction between shaddock skins total flavonoids and other antioxidants

3 结论

本研究结果表明,柚子皮总黄酮对羟基自由基和超氧阴离子自由基的清除能力明显强于茶多酚、维生素E和PG;柚子皮总黄酮可明显提升食用油脂的抗氧化能力,其中,对橄榄油的抗氧化能力提升

效果最强;随着柚子皮总黄酮添加量的增加,橄榄油的抗氧化能力越强,呈现出明显的剂量-效应关系;柚子皮总黄酮分别与柠檬酸、维生素E及PG复配均具有协同增效作用,其中,与柠檬酸的协同增效作用最强。

综上所述,柚子皮总黄酮可提升食用油脂的抗

氧化能力,明显延缓油脂氧化变质。本结果可以为柚子皮总黄酮新型天然抗氧化剂开发提供一定的参考,对提高柚产业附加值和减少环境污染具有重要意义。

参考文献:

- [1] 蔡新华,钱小君. 油脂抗氧化剂的研究进展[J]. 粮食与食品工业, 2013, 20(4): 33-36.
- [2] 王宪青,余善鸣,刘妍妍. 油脂的氧化稳定性与抗氧化剂[J]. 肉类研究, 2003(3): 18-20.
- [3] 刘 力,史 娟,张 攀,等. 如意草提取物对油脂抗氧化作用研究[J]. 中国油脂, 2016, 41(9): 95-97.
- [4] MOHDALY A A, SARHAN M A, MAHMOUD A, et al. Antioxidant efficacy of potato peels and sugar beet pulp extracts in vegetable oils protection[J]. Food Chemistry, 2010, 123(4): 1019-1026.
- [5] 李书国,赵文华,陈 辉. 食用油脂抗氧化剂及其安全性研究进展[J]. 粮食与油脂, 2006(5): 34-37.
- [6] VAN ESCH G J. Toxicology of tert-butylhydroquinone (TBHQ) [J]. Food and Chemical Toxicology, 1986, 24(10): 1063-1065.
- [7] 李 杰,赵声兰,陈朝银. 食用油天然抗氧化剂的研究与开发[J]. 食品工业科技, 2015, 36(2): 373-378.
- [8] 吴晓霞,李建科. 两种天然抗氧化剂对食用油脂抗氧化效果研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(18): 21-25.
- [9] 曾英男,顾宇航,刘 佳,等. 天然抗氧化剂在油脂中的研究进展[J]. 安徽农学通报, 2019, 25(2/3): 21-23.
- [10] 林国荣,罗素丽. 柿叶总黄酮的分离及对油脂抗氧化的研究[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(3): 62-79.
- [11] 蒋汉良,倪勤学,高前欣,等. 3种天然抗氧化剂对栀子果油氧化稳定性的影响[J]. 中国油脂, 2018, 43(1): 31-33.
- [12] 朱建宇,赵城彬,江连洲,等. 迷迭香提取物对大豆油抗氧化性的影响[J]. 中国食品学报, 2019, 19(11): 208-214.
- [13] 张如春,李婷婷,李 丹,等. 植物甾醇酯与维生素 E 复配抗氧化剂对玉米油的抗氧化效果研究[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(3): 58-63.
- [14] 徐金瑞,孙育斌,卢晓玲. 5种中草药乙醇提取物对猪油的抗氧化作用[J]. 中国油脂, 2016, 36(3): 45-47.
- [15] 田晓菊. 柚子皮的综合利用研究进展[J]. 饮料工业, 2015, 18(4): 50-54.
- [16] 李志锐,乐粉鹏,王 娟,等. 超声微波协同萃取柚皮总黄酮及其抗氧化性研究[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(5): 60-63.
- [17] 张俊生,陈莉华,朱士龙,等. 节节草多糖的体外抗氧化活性[J]. 食品科学, 2013, 34(5): 86-89.
- [18] 国家质量监督检验检疫总局. 动植物油脂过氧化值测定:GB/T 5538-2005 [S]. 北京:中国标准出版社,2006:2-3.
- [19] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. 食用植物油卫生标准的分析方法:GB/T 5009.37-2003 [S]. 北京:中国标准出版社,2004:1-3.
- [20] 蒋汉良,倪勤学,高前欣,等. 3种天然抗氧化剂对栀子果油氧化稳定性的影响[J]. 中国油脂, 2018, 43(1): 31-33.

(责任编辑:陈海霞)