

# 黑豆皮花青素对葵花籽油抗氧化作用

褚盼盼,王 洁

(吕梁学院 生命科学系,山西 吕梁 033000)

**摘要:**为了延缓油脂酸败的发生,采用 Schaal 烘箱法,研究黑豆皮花青素在葵花籽油中的抗氧化作用效果。结果表明:黑豆皮花青素在添加量为 0.04%、聚甘油酯的添加量为 4%时,对葵花籽油具有明显的抗氧化效果。在加速氧化进行至第 8 天时,葵花籽油的酸价、过氧化值仅为空白对照组的 53.1%、79.1%。黑豆皮花青素可以作为一种天然的油脂抗氧化剂应用于食品工业中。

**关键词:**黑豆皮花青素;葵花籽油;抗氧化作用

**中图分类号:**TS22<sup>+</sup>.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2016)11-0139-04 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2016.11.0139

调味油是从植物或植物籽粒中提取的油脂或萃取呈味成分于植物油中的调味品,主要成分为植物油<sup>[1]</sup>。葵花籽油作为一种高端食用油,不仅可用于烹饪,还可作为凉拌菜的调味油,使菜品更加可口,其不饱和脂肪酸在 80%左右、油酸含量为 22.17%、亚油酸含量更是高达 61.53%<sup>[2]</sup>。但葵花籽油易发生氧化分解反应,导致油脂变质、颜色加深、营养组分被破坏,从而影响感官性状和保健价值,甚至产生对人体有害的物质而导致食物中毒<sup>[3-4]</sup>。为了延缓油脂酸败的发生,常添加人工合成的抗氧化剂如BHT、BHA、TBHQ等,但其

对于人体存在潜在的危害,可引起组织癌变<sup>[5]</sup>。从植物中提取的天然物质具有安全性高,作用效果好等优点,已经成为抗氧化剂的主要研究方向。

黑豆皮花青素具有良好的抗氧化效果,具有保护肝脏、改善贫血、延缓衰老的功能<sup>[6-8]</sup>。主要成分为飞燕草素-3-葡萄糖苷、矢车菊素-3-葡萄糖苷和矢车菊素-3-半乳糖苷,属于花色苷类色素<sup>[9]</sup>,又称为“黑豆红”。本文通过研究黑豆皮花青素在葵花籽油中的抗氧化作用效果,旨在为延缓油脂的酸败提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

供试黑豆皮及葵花籽油均为市售。丙二醇脂肪酸酯、单硬脂酸甘油酯、聚甘油酯、蔗糖脂肪酸酯、磷脂等均为食品级;其它试剂均为国产分析纯。

收稿日期:2016-10-18

基金项目:山西省高等学校科技创新资助项目(2013168);吕梁学院科研基金资助项目(校内基金,ZRXN201510)

第一作者简介:褚盼盼(1982-),女,山西省侯马市人,硕士,讲师,从事植物生理活性物质的研究与开发。E-mail:425039388@qq.com。

## Relationship Between the Content of Internal and External Ion Under Pesticide Strss of Vegetables

XU Jing<sup>1</sup>, YANG Jing<sup>1</sup>, PU Guo-feng<sup>2</sup>, ZHANG Hai-xia<sup>1</sup>, QU Ting-ting<sup>1</sup>, WANG Ying-ying<sup>1</sup>

(1. Agriculture Products Quality and Safety Testing Center of Harbin City, Harbin, Heilongjiang 150070; 2. Soybean Research Institute of Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin, Heilongjiang 150038)

**Abstract:** In order to promote the breeding of low pesticide residues for vegetables, the residues of dimethoate in ten cucumber seedling leaves were testing by Gas chromatography, one material with higher and lower pesticide residues were selected. Content of K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pd<sup>2+</sup> by ICP-MS of selected materials were tested. The results showed that the low residual material got high content of K<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> and low content of Mg<sup>2+</sup> compared with high residual material, but after dealing with dimethoate, the low residual material got relatively high content of K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>. The same time, low residual materials all got relatively high content of Cd<sup>2+</sup> and Pd<sup>2+</sup>. So when selecting low pesticide residues in vegetable varieties, the content of K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and the content of heavy metal ions should be considered as the indicators.

**Keywords:** pesticide residues; K<sup>+</sup>; Ca<sup>2+</sup>; Mg<sup>2+</sup>; heavy metal ions; Cd<sup>2+</sup>; Pd<sup>2+</sup>

供试仪器设备有 SHB-III A 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司生产)、DHG-9145 A 电热鼓风干燥箱(上海凯朗仪器设备厂生产)、Neofuge 13R 台式高速冷冻离心机(上海力申科学仪器有限公司生产)、FA25 高剪切分散乳化机(上海右一仪器有限公司生产)、JL-120 DTH 超声波清洗器(上海吉理科学仪器有限公司生产)。

## 1.2 方法

1.2.1 黑豆皮花青素的提取 采用超声波辅助法<sup>[10]</sup>提取黑豆皮花青素。准确称取 4.00 g 黑豆皮,蒸馏水为提取剂,料液比为 1:8,超声波功率为 120 W,时间为 30 min,提取 3 次。混合 3 次所得的滤液,真空冷冻干燥后得到黑豆皮花青素。

1.2.2 酸价及过氧化值(POV)的测定 酸价及过氧化值(POV)采用 GB/T 5009.37-2003 的方法进行测定。

1.2.3 不同乳化剂对葵花籽油抗氧化的作用 将 2%(w/v)不同种类乳化剂加入葵花籽油中,混合均匀,再加入 0.04%(w/v)黑豆皮花青素,均质化处理 10 min(1 000 r·min<sup>-1</sup>),置于 60 ℃烘箱中加速氧化(Schaal 烘箱法)。从 0 d 开始,每 2 d 测其酸价和过氧化值(POV)。空白对照组:仅含有葵花籽油。

1.2.4 乳化剂用量对葵花籽油抗氧化作用的影响 将不同浓度的聚甘油酯加入葵花籽油中,混合均匀,再加入 0.04%(w/v)黑豆皮花青素,均质化处理 10 min(1 000 r·min<sup>-1</sup>),置于 60 ℃烘箱中加速氧化。从 0 d 开始,每 2 d 测其酸价和过氧化值(POV)。空白对照组:仅含有葵花籽油,乳化剂用量为 0。

1.2.5 黑豆皮花青素添加量对葵花籽油抗氧化的作用 将 4%(w/v)聚甘油酯加入葵花籽油中,混合均匀,再加入不同浓度的黑豆皮花青素,均质化处理 10 min(1 000 r·min<sup>-1</sup>),置于 60 ℃烘箱中加速氧化。从 0 d 开始,每 2 d 测其酸价和过氧化值(POV)。空白对照组:仅含有葵花籽油,黑豆皮花青素用量为 0。

1.2.6 数据处理与分析 每组试验均进行 3 次平行实验,数据处理分析及绘图均在 Excel 2003 中进行。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同乳化剂对葵花籽油抗氧化作用的影响

如图 1 和图 2 所示,在加速氧化过程中,所有

试验组的酸价和过氧化值均呈上升趋势,游离脂肪酸不断增加,油脂发生酸败。添加不同乳化剂的葵花籽油酸价和过氧化值不同,但与空白对照组的酸价和过氧化值相比均有所降低。可见,黑豆皮花青素对延缓葵花籽油的酸败具有一定的效果,而乳化剂可使黑豆皮花青素溶解在葵花籽油中,形成稳定的乳化体系,可以更好地发挥其抗氧化作用。其中,在添加磷脂的葵花籽油中,前期酸价和过氧化值上升趋势均较为缓慢,说明磷脂具有一定的抗氧化性,在加速氧化后期酸价和过氧化值均上升较快,可能是由于磷脂发生自动氧化,产生不稳定的中间产物,后又部分分解成自由基,加快了氧化速度<sup>[11]</sup>。

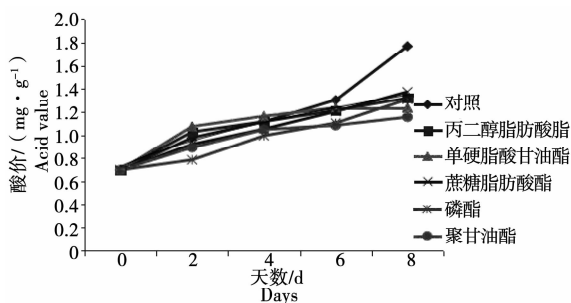


图 1 不同乳化剂对葵花籽油酸价的影响

Fig. 1 The effect of different emulsifiers on the sunflower oleic acid value

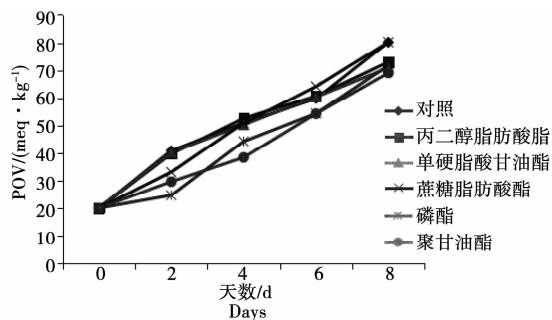


图 2 不同乳化剂对葵花籽油过氧化值的影响

Fig. 2 The effect of different emulsifiers on sunflower oil peroxide value

在加速氧化前期,酸价和过氧化值增长较平缓,后期增长剧烈。主要是由于加速氧化后期产生大量自由基,黑豆皮花青素虽然能够清除一部分自由基,但也无法阻止油脂的氧化酸败进程。在加速氧化进行至第 8 天,添加聚甘油酯的葵花籽油酸价和过氧化值均低于其它乳化剂,明显低于空白对照组。因此,选择聚甘油酯作为乳化剂时,体系的抗氧化效果最好,聚甘油酯作为乳化剂可使黑豆皮花青素更好地溶解在葵花籽油中并发

挥其抗氧化作用。

综合酸价和过氧化值,选择磷脂、聚甘油酯作为乳化剂都呈现出良好的抗氧化作用,但由于磷脂本身具有抗氧化性<sup>[12]</sup>,不能认定黑豆皮花青素在葵花籽油中发挥主要的抗氧化作用。而聚甘油酯的抗氧化效果也优于磷脂,另外聚甘油酯可以使黑豆皮花青素在葵花籽油中较好的融合,形成均一的乳化系统,故选择聚甘油酯作为本试验的乳化剂。

## 2.2 乳化剂用量对葵花籽油抗氧化作用的影响

如图 3 和图 4 所示,在加速氧化时,葵花籽油的酸价和过氧化值均呈上升趋势,游离脂肪酸不断增加,油脂不断酸败。添加不同浓度乳化剂聚甘油酯的葵花籽油酸价和过氧化值有所不同,空白对照组较添加了聚甘油酯的酸价和过氧化值均增加剧烈,不同浓度的乳化剂聚甘油酯可使黑豆皮花青素溶解在葵花籽油中,使黑豆皮花青素发挥抗氧化作用。过多或过少的乳化剂对葵花籽油的抗氧化作用都会变差,过少的乳化剂不能使黑豆皮花青素完全融合在葵花籽油中,过高浓度的乳化剂反而会抑制黑豆皮花青素在葵花籽油中的抗氧化能力。

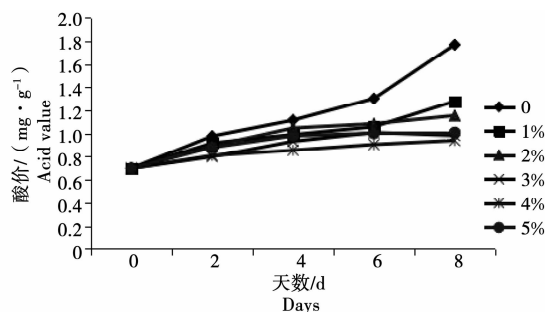


图 3 乳化剂用量对葵花籽油酸价的影响  
Fig. 3 The effect of the emulsifier dosage of sunflower seeds oleic acid value

加速氧化前期,酸价和过氧化值增加速度较缓,自由基产生数量较少,黑豆皮花青素发挥作用,抑制葵花籽油的氧化酸败,而在后期过氧化值增加速度剧烈,自由基产生数量剧烈增加,黑豆皮花青素不能完全清除产生的自由基,自由基传播逐渐加快<sup>[13]</sup>。在加速氧化进行至第 8 天时,添加浓度为 4% 的聚甘油酯的葵花籽油酸价和过氧化值均低于其它浓度乳化剂,且明显低于空白对照组。

综合酸价和过氧化值,4% (w/v) 聚甘油酯可以使黑豆皮花青素在葵花籽油中较好的融合,形

成均一的乳化体系,聚甘油酯的浓度选取为 4%。

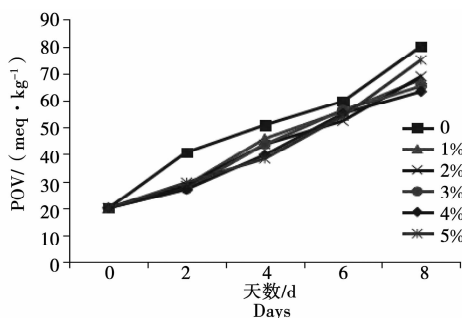


图 4 乳化剂用量对葵花籽油过氧化值的影响  
Fig. 4 The effect of the emulsifier dosage of sunflower oil peroxide value

## 2.3 黑豆皮花青素添加量对葵花籽油抗氧化作用的影响

如图 5 和图 6 所示,在加速氧化时,葵花籽油的酸价和过氧化值均呈上升趋势,游离脂肪酸不断增加,油脂不断酸败。添加不同浓度黑豆皮花青素的葵花籽油酸价不同,仅等量葵花籽油的空白对照组的酸价过氧化值增加均最剧烈,不同浓度的黑豆皮花青素对葵花籽油的抗氧化作用不同,添加量较低时不足以清除葵花籽油酸败过程中产生的自由基,而抗氧化成分本身被氧化后出现副反应,产生的自由基可引发锁链反应,所以浓度较高的黑豆皮花青素对葵花籽油的抗氧化作用较差<sup>[13]</sup>。黑豆皮花青素添加量为 0.04% 时产生的抗氧化效果明显优于其它浓度。在加速氧化进行至第 8 天时,添加了 0.04% 黑豆皮花青素的葵花籽油酸价仅为空白对照组的 53.1%,过氧化值仅为空白对照组的 79.1%。

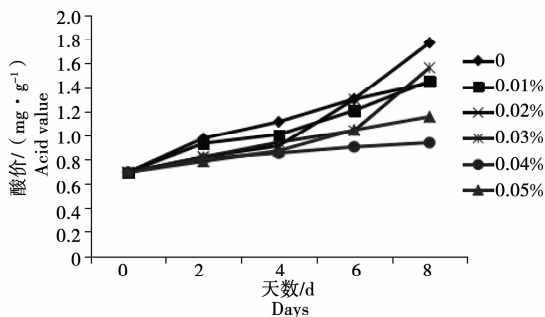


图 5 黑豆皮花青素添加量对葵花籽油酸价的影响  
Fig. 5 The effect of black bean peel anthocyanin content of sunflower seeds oleic acid value

综合酸价和过氧化值,黑豆皮花青素的添加量为 0.04% 时,酸价与过氧化值增加速度明显低于其它添加量,因此选取 0.04% 为黑豆皮花青素

在葵花籽油中的最适添加量。

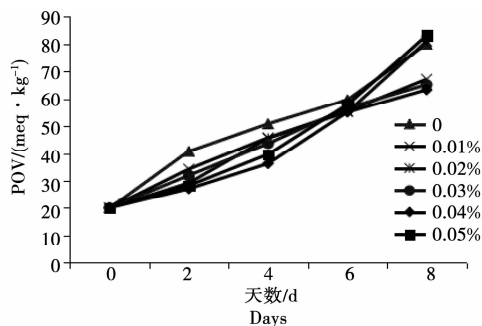


图6 黑豆皮花青素添加量对葵花籽油过氧化值的影响

Fig. 6 The effect of black bean peel anthocyanin content of sunflower oil peroxide value

### 3 结论与讨论

油盐酱醋作为烹饪佐料有着悠久的历史。在我国,早在周朝就有食用油脂的记录,在宋朝《梦溪笔谈》中已经记录了“不论何物,皆用油煎”的盛况。如今,油脂直接用于烹调或加入调味料中制得如火锅底料、油辣椒、芥末油等新型方便的调味产品。这些新型调味品的开发,大大拓宽了人们饮食的种类,使大众的餐桌更加丰富多彩。但酸败的发生,很大程度上会限制食用油的保质期。所以,油脂抗氧化剂的相关研究成为目前关注的热点之一。

本试验采用 Schaal 烘箱法,研究黑豆皮花青素在葵花籽油中的抗氧化作用效果。研究结果表明:黑豆皮花青素在添加量为 0.04%、聚甘油酯的添加量为 4% 时,对葵花籽油具有明显的抗氧化作用。在加速氧化进行至第 8 天时,葵花籽油的酸价仅为空白对照的 53.1%,过氧化值为空白对照的 79.1%。

我国食品添加剂使用标准(GB 2760-2014)中

允许添加“黑豆红”,但仅可作为着色剂应用于糖果、糕点上的彩饰、果蔬汁(浆)类饮料、风味饮料(仅限果味饮料)、配制酒中。本研究表明黑豆皮花青素具有一定的抗氧化作用,可以延缓葵花籽油的酸败。因此,黑豆皮花青素不仅可以作为食品着色剂,还可以作为一种天然的油脂抗氧化剂应用于食品工业中。

### 参考文献:

- [1] 王秀娟,汪磊,崔颖,等.凉菜调味油的研究进展[J].农产品加工,2014(6):58-61.
- [2] 罗伟强.气相色谱法测定葵花籽油的脂肪酸[J].食品工业科技,2003(6):79-80.
- [3] 翟柱成,吴克刚,柴向华,等.天然抗氧化剂对葵花籽油抗氧化作用的研究[J].食品工业科技,2010(3):148-150.
- [4] 杨文侠,李江,张刚,等.葡萄籽提取物对葵花籽油抗氧化活性的研究[J].食品科技,2007(11):107-109.
- [5] Hou D X. Potential mechanisms of cancer chemoprevention by anthocyanins [J]. Curr Mol Med,2003,3(2):149-159.
- [6] 刘洋.不同产地黑豆成分分析及其质量评价[D].长春:吉林农业大学,2012.
- [7] 张瑞芬,黄昉,徐智宏,等.黑豆皮提取物抗氧化和延缓衰老作用研究[J].营养学报,2007,29(2):160-162.
- [8] Shinomiya K, Tokunaga S, Shigemoto Y, et al. Effect of seed coat extract from black soybeans on radial maze performance in rats [J]. Clinical & Experimental Pharmacology & Physiology,2005,32(9):757-760.
- [9] 王金婷.天然黑豆红色素的研究进展[J].中国食品添加剂,2010(3):171-174.
- [10] 褚盼盼,靳泽荣,乔元彪.黑豆皮花青素的不同提取方法及其体外抗菌活性比较研究[J].大豆科学,2015,34(4):685-689.
- [11] 汪多仁.大豆磷脂的开发和应用进展[J].中国食品添加剂,2003(2):78-85.
- [12] 林如,王齐放,黄玉萍,等.大豆磷脂氧化及抗氧化动力学规律的研究[J].沈阳医学院学报,1994(11):235-238.
- [13] 穆同娜,张惠,景全荣.油脂的氧化机理及天然抗氧化物的简介[J].食品科学,2004(25):241-244.

## Antioxidant Effect of Black Bean Peel Anthocyanin on Sunflower Oil

CHU Pan-pan, WANG Jie

(Life Sciences Department of Lyuliang University, Lyuliang, Shanxi 033000)

**Abstract:** In order to delay the oil rancidity, through the Schaal oven method, effect of the black bean peel anthocyanin antioxidation in sunflower oil was studied. The results showed that when the black bean peel anthocyanin in addition amount was 0.04%, poly glyceride content was 4%, the sunflower oil had obvious antioxidant effect. In the accelerating oxidation to the eighth day, the sunflower oil acid value, peroxide value, only for blank control group were 53.1% and 79.1%. The refore black bean peel anthocyanin could serve as a kind of natural antioxidants of grease used in food industry.

**Keywords:** black bean peel anthocyanin; sunflower oil; antioxidant effect