

基于 ESR 信号的 α -生育酚对葵花籽油中自由基影响研究

李琳¹ 王宁¹ 刘畅¹ 王立琦¹ 李中宾² 孙立滨³ 于殿宇³
(1. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 哈尔滨 150028; 2. 大兴安岭地区农业林业科学研究院, 大兴安岭 165100;
3. 东北农业大学食品学院, 哈尔滨 150030)

摘要: 葵花籽脱色油在高温脱臭过程中易产生反式脂肪酸,降低油脂氧化稳定性。研究了 α -生育酚(α -Tocopherol, α -T)添加量对脱臭脱活性成分葵花籽脱色油的氧化特性和脂肪酸组成的影响,并通过电子自旋共振(Electron spin resonance, ESR)技术,检测油脂氧化过程中自由基信号的变化规律。结果表明: α -T 最适添加量为 1 000 mg/kg,此时酸值、过氧化值和茴香胺值分别为 0.28 mg/g、3.24 mmol/kg 和 86.79。多不饱和脂肪酸含量为 67.38%,反式脂肪酸含量为 0.39%。但当 α -T 添加量为 1 500 mg/kg 时,其酸值、过氧化值和茴香胺值分别增长至 0.43 mg/g、5.02 mmol/kg 和 173.42,多不饱和脂肪酸含量降低至 65.03%,反式脂肪酸含量增加至 1.84%。通过 ESR 检测发现,随着 α -T 添加量的增加,自旋总数先下降至 8.12×10^{14} ,后略有升高。说明在脱臭脱活性成分葵花籽脱色油体系中适量的 α -T 可以抑制油脂的氧化,而超过一定量后抑制氧化作用减弱。研究结果可为适度保留天然抗氧化剂,以及检控植物油脂加工过程中的质量提供理论支撑。

关键词: 葵花籽油; α -生育酚; 抑制; ESR 信号; 自由基

中图分类号: TS227 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2026)19-0397-08 **OSID:** 

Effect of α -Tocopherol on Free Radicals in Sunflower Seed Oil Based on ESR Signals

Li Lin¹ Wang Ning¹ Liu Chang¹ Wang Liqi¹ Li Zhongbin² Sun Libin³ Yu Dianyu³
(1. College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China
2. Heilongjiang Greater Hinggan Mountains Region Agriculture Forestry Research Institute, Greater Khingan Range 165100, China
3. School of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: Sunflower seed decolorised oil is prone to producing trans fatty acids during high-temperature deodorisation, which reduced the oxidative stability of the oil. The effect of α -tocopherol (α -T) addition on the oxidation characteristics and fatty acid composition of sunflower decolorised oil, deodorised and deactivated ingredient was investigated, and the changing law of free radical signals during the oxidation of oils and fats was detected by electron spin resonance (ESR) technique. The results showed that the optimum addition of α -T was 1 000 mg/kg, at which time the acid value (AV), peroxide value (POV) and anisidine value (p -AV) were 0.28 mg/g, 3.24 mmol/kg and 86.79, respectively, the polyunsaturated fatty acid (PUFA) content was 67.38%, and the trans fatty acids (TFA) content was 0.39%. However, when α -tocopherol was added at 1 500 mg/kg, its AV, POV and p -AV was increased to 0.43 mg/g, 5.02 mmol/kg and 173.42, respectively, PUFA content was decreased to 65.03% and TFA content was increased to 1.84%. By ESR assay, it was found that the total number of spins was firstly decreased to 8.12×10^{14} and then slightly increased with the increase of α -T addition. It indicated that α -T can inhibit the oxidation of fats and oils in the deodorised and deactivated sunflower decolourised oil system in moderate amounts, while the inhibition of oxidation was weakened after exceeding a certain amount. The research results can provide theoretical support for the moderate retention of natural antioxidants and quality control of vegetable oils and fats during processing.

Key words: sunflower seed oil; alpha-tocopherol; inhibition; ESR; free radicals

收稿日期: 2025-06-17 修回日期: 2025-08-11
基金项目: 黑龙江省“双一流”学科协同创新成果项目(22CZ19)
作者简介: 李琳(1999—),女,博士生,主要从事食品科学与工程研究,E-mail: lilin991224@163.com
通信作者: 王立琦(1966—),女,教授,博士,主要从事食品安全快速检测研究,E-mail: hsdwlq@163.com

0 引言

葵花籽油(Sunflower seed oil,SFO)中含有多不饱和脂肪酸和 70% 的亚油酸,生育酚含量(质量比)高达 1 520 mg/kg^[1]。经溶剂萃取后,SFO 需高温脱臭将油脂中的残留溶剂、异味脱除掉,当脱臭温度高于 240℃ 时,SFO 中的生育酚损失严重,通过降低脱臭温度,对 SFO 进行适度脱臭,其生育酚含量可达到 520 mg/kg^[2]。向油脂中添加天然抗氧化剂可以有效提高其热稳定性,徐梦青等^[3]的研究表明向米糠油中添加 α-T 可以提高其氧化稳定性。Afaf 等^[4]的研究表明脂质过氧自由基与 α-T 反应的速率,大于与不饱和脂肪酸反应速率,所以 α-T 具有很好的抗氧化活性。但 Guo 等^[5]对 β-胡萝卜素和番茄红素对脂肪酸氧化的阻遏机制研究中,发现过高抗氧化剂浓度对油脂过氧化有轻微促进作用,出现了拮抗现象。利用色谱法检测体系中的自由基方法灵敏度较低^[6]。ESR(电子自旋共振)可以直接检测含有未成对电子的顺磁性物质,是检测脂质加热过程中自由基生成的最直接和有效的方法。纪晓林等^[7]采用 ESR 技术对鱼油、玉米油、亚油酸、亚油酸盐中的脂质自由基量进行检测,发现裙带菜孢子叶岩藻黄质可以有效提高脂质自由基抑制率。刘其耸等^[8]使用 ESR 技术检测了在 120、150、180℃ 条件下加热的亚麻籽油、棕榈油和葵花籽油,研究了加热过程中产生的自由基变化规律,发现自由基强度与过氧化值的相关性较强。ESR 技术具有准确性高、灵敏性强的优点,不会损坏样品,也是植物油精炼过程中快速检控油品质量的发展方向。

本文通过 ESR 信号快速反映 α-T 对葵花籽油中在高温加热过程中自由基的影响规律,以期为适度精炼保留天然抗氧化剂,以及快速检控植物油脂加工过程中的质量提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

脱色葵花籽油购自九三食品股份有限公司;乙醚,乙醇,酚酞,脂肪酸甲酯标准品,上海源叶生物科技有限公司;α-T 标准品(纯度 98% 以上),DMPO(5,5-二甲基-1-吡咯啉氮氧化物,97%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。上述试剂除特殊说明外均为分析纯。

1.2 仪器与设备

SKM 型数显恒温电热套,山东鄞城光明仪器有限公司;Nicoletis50 型傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;SP-752PC 型紫外分

光光度计,渡扬精密仪器(上海)有限公司;FA2204B 型电子分析天平,北京锦程隆科技有限公司;Bruker ELEXSYSHE 500 型电子自旋共振仪,德国布鲁克公司。

1.3 试验方法

1.3.1 脱色葵花籽油脱臭处理

称取 50 g 脱色葵花籽油置于反应釜中,开启真空泵降低脱臭系统的压力,使真空度稳定在 200 ~ 250 Pa,缓慢加热反应釜,将脱色油加热至 220℃,然后开启蒸汽装置。脱臭 100 min 后,依次关闭加热装置和蒸汽发生装置,并将油温降至 70℃,破除真空,将油样冷却至室温(20℃)后,即可得到脱臭葵花籽油,在冰箱内储存,待测。

1.3.2 脱臭葵花籽油天然活性成分脱除

为排除脱臭葵花籽油中原有天然活性成分对试验的影响,取两端开口,长度 60 cm、直径 3 cm 的玻璃直管,先加入一层硅胶粒,再加入一层石英砂,最后加入一层活性炭,将脱臭葵花籽油循环通过过滤柱,以去除脱臭葵花籽油的天然活性成分,得到脱除活性成分的脱臭葵花籽油(DSFO),储存于冰箱中。

1.3.3 脱臭葵花籽油高温氧化处理

取 4 组烧杯,在 500 mL 烧杯中准确量取 250.0 mL 的 DSFO,向其中分别加入 α-T,使 α-T 含量分别为 0、500、1 000、1 500 mg/kg。将油浴锅提前预热至 180℃,将装有不同 α-T 添加量 DSFO 的烧杯,放到油浴锅中,加热 32 h,每 4 h 调整一次油浴锅中烧杯位置,排除加热位置干扰。取出后稍待冷却,分成 2 组,1 组进行检测,1 组在冰箱中进行储存备用。将其中 α-T 含量为 0、500、1 000、1 500 mg/kg 加速氧化的 DSFO,分别命名为 α-T-0、α-T-500、α-T-1000、α-T-1500。

1.3.4 脱臭葵花籽油酸值及过氧化值测定

1.3.4.1 酸值测定

酸值(Acid value,AV)的测定,参考 Sarkar 等^[9]的方法,并进行了一些修改。锥形瓶中将 4.0 g 的待测添加 α-T 的 DSFO 样品溶解在 50 mL 乙醚-乙醇(体积比 2:1)混合溶液中,摇动充分混合,用氢氧化钾乙醇溶液进行滴定,加入酚酞作为指示剂,当酚酞指示剂变为粉红色,并持续至少 30 s,记录消耗的氢氧化钾乙醇标准溶液的体积,酸值计算公式为

$$S=\frac{56.1Vc}{20.00}$$

(1)

式中 S——样品酸值,mg/g
V——所用氢氧化钾乙醇标准溶液体积,mL
c——所用氢氧化钾乙醇标准溶液浓度,mol/L

1.3.4.2 过氧化值的测定

过氧化值(Peroxide value,POV)的测定,参考刘佳雯等^[10]的方法,并进行了一些修改。取待测 DSFO 样品 2.0 g 置于 250 mL 碘量瓶中,向其中快速加入 30 mL 冰乙酸-三氯甲烷试液,缓慢振摇使其完全溶解,振摇后放置于暗处 3 min。放置后取出,在 500 mL 覆有锡纸的烧杯中加入 100 mL 蒸馏水,摇匀后用 0.01 mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘,滴定至整体样液呈现淡黄色,加入 1 mL 质量分数 1% 的可溶淀粉指示剂,并继续滴定同时振摇,直到溶液中蓝色消失并不再复色即为终点。同组进行空白对照,并记录消耗的硫代硫酸钠溶液体积。过氧化值计算公式为

$$X = \frac{(V_1 - V_0) C}{2M_0} \times 1\,000 \tag{2}$$

式中 X——样品过氧化值,mmol/kg
V₁——油样消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积,mL
V₀——空白对照消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积,mL
C——所用硫代硫酸钠标准溶液浓度,mol/L
M₀——油样质量,g

1.3.4.3 茴香胺值的测定

参考 GB/T 24304—2009《动植物油脂 茴香胺值的测定》方法测定茴香胺值。

1.3.5 脱臭葵花籽油中 α-生育酚含量及其损失率的测定

参考 Clare 等^[11]的方法,并进行了一些修改。采用正相高效液相色谱法测定 α-T 含量。选取高效液相色谱柱(250 mm × 4 mm),填充平均粒径为 5 μm 的硅胶柱,先对柱子按照甲醇、二氯甲烷、正己烷的顺序分别以 1 mL/min 的流速冲洗 10 min。再用高效液相色谱流动相(正己烷和异丙醇)以 1 mL/min 冲洗 30 min。取 1 mL 标准储备液,用正庚烷进行稀释,使质量浓度达到 1 ~ 5 μg/mL,定为标准液。称取 0.25 g 油样置于 25 mL 容量瓶中,正庚烷溶解样品后定容待测。用紫外分光光度计在 292 nm 处检测吸光度,校正系数采用 0.007 6。取 10 μL 油样进样,记录峰面积。α-T 含量计算公式为

$$\omega = \frac{\rho B v}{A M_0} \tag{3}$$

式中 ω——油样中 α-T 的含量,mg/kg
ρ——标准溶液中 α-T 质量浓度,mg/mL
A——标准物质 α-T 峰面积平均值
B——油样的 α-T 峰面积平均值
v——样品定容体积,mL

通过对加速氧化试验后的 α-T-0、α-T-500、α-T-1000、α-T-1500 共 4 组中 α-T 含量进行测定,与各组对应的 α-T 添加量进行计算,得到 α-T 损失率,计算公式为

$$T = \frac{M - M_1}{M} \times 100\% \tag{4}$$

式中 T——α-T 损失率,%
M——各组 α-T 添加量,g
M₁——各组进行加速氧化试验后 α-T 质量,g

1.3.6 脱臭葵花籽油傅里叶变换红外光谱的测定

取适量干燥 KBr 研磨后均匀放入固体压片模具,在压片表面滴一滴油样并涂抹均匀进行测定。波数范围 4 000 ~ 400 cm⁻¹、分辨率 4 cm⁻¹条件下,扫描 16 次。

1.3.7 脱臭葵花籽油中脂肪酸组成测定

样品前处理:在 250 mL 的平底烧瓶中称取 0.5 g 油样,向其中加入 2 mL 十一碳酸甘油三酯内标物。加入 100.0 mg 焦性没食子酸以及沸石,再加入 95% 乙醇 2 mL 和蒸馏水 4.0 mL。向其中再加入氢氧化钾-甲醇溶液 8 mL,检查气密性后,连接回流冷凝器,从回流冷凝器上端加入 15% 的三氟化硼-甲醇溶液 7 mL,在 80℃ 条件下进行回流,保持 2 min。停止加热,取下烧瓶并冷却至室温。向其中加入 20 mL 正庚烷,振摇后加入饱和氯化钠水溶液,待分层后,吸取正庚烷相 5 mL,向其中加入无水硫酸钠,振摇后静置,吸取上层溶液,等待测定。

色谱条件:采用 CD 2560 型毛细管柱(100 m × 0.25 mm,0.25 μm);程序升温:初始温度 100℃ 保持 10 min,以 5℃/min 的升温速率升高至 200℃ 保持 3 min,以 1.5℃/min 的升温速率升高至 240℃ 保持 15 min;进样口温度:240℃;检测器温度:250℃;载气:氦气;流速:0.7 mL/min;分流比:20:1;进样量:1 μL。同样量取 37 种脂肪酸甲酯混合标准溶液 1 mL(10 mg/mL)放置于 5 mL 容量瓶中并定容。同样进行气相组成测定。

1.3.8 原位电子自旋共振检测脱臭葵花籽油自由基变化

参考 Monalisha 等^[12]的方法,并进行了一些修改。向直径 4 mm 的核磁管加入 200 μL 油脂样品并加入 DMPO 甲苯溶液 200 μL,缓慢摇动使其混匀,DMPO 甲苯溶液最终浓度为 100 mmol/L。使用 ESR 仪进行检测,中心磁感应强度为 0.336 T,微波强度为 20 mW,扫描宽度为 0.01 T,扫描时间为 40.0 s,时间延迟 0 s,分辨率为 1 024 点,调制频率为 100 kHz,功率衰减 10 dB,接受增益 30 dB,模数放大器(ADC)的采样率为 1.00 GHz,调制幅度为 1.0 ×

10⁻⁴ T,转换时间为1.28 ms,时间常数为 20.23 ms,加热温度为 180℃。对该样品的自由基谱图进行基线校正,对谱图进行二次积分,然后使用自旋定量功能,可得到该样品的自由基总自旋数。

1.4 数据处理与分析

以上试验一式三份进行测定,试验数据用平均值±标准偏差表示。使用 IBM SPSS Statistics 26 软件对试验数据进行统计分析,*P* < 0.05 说明差异具有统

计学意义。使用 Origin 2021 软件绘制数据的图形。

2 结果与分析

2.1 α-生育酚添加量对脱臭葵花籽油氧化稳定性的影响

在温度 180℃ 的条件下,对脱臭葵花籽油加速氧化 32 h,α-T 添加量对 DSFO 酸值和过氧化值的影响规律如表 1 所示。

表 1 α-生育酚添加量对 DSFO 酸值、茴香胺值和过氧化值的影响规律

Tab.1 AV, anisidine value and POV of DSFO with different amounts of α-tocopherols

参数	数值			
	α-T-0	α-T-500	α-T-1000	α-T-1500
AV/(mg·g ⁻¹)	(0.37±0.03) ^b	(0.30±0.02) ^c	(0.28±0.01) ^c	(0.43±0.02) ^a
茴香胺值	(146.37±10.08) ^b	(97.45±9.12) ^c	(86.79±7.09) ^c	(173.42±11.16) ^a
POV/(mmol·kg ⁻¹)	(4.36±0.05) ^b	(3.53±0.05) ^c	(3.24±0.04) ^d	(5.02±0.07) ^a

注:同行不同小写字母表示差异显著(*P* < 0.05),下同。

从表 1 中可以看出,α-T-500 组、α-T-1000 组相比于 α-T-0 组,AV 降低为 0.30、0.28 mg/g,POV 分别降低为 3.53、3.24 mmol/kg,茴香胺值分别下降为 97.45、86.79。说明 α-T 有效抑制了 DSFO 加热过程中的氧化酸败和水解反应的发生,减少了游离脂肪酸以及初级、次级氧化产物的生成。其原因是 α-T 能够与油脂氧化过程中产生的自由基结合,抑制油脂氧化产生的自由基,降低氧化链式反应的发生,并阻断自由基链式反应的进行,减少了氢过氧化物的含量,进而也减少了次级氧化产物的含量^[13]。且 α-T 与氧自由基结合能力随浓度升高而加强,所以导致了 AV、POV 和茴香胺值的数值降低。α-T-1500 组相比于 α-T-0 组的 AV 增长为 0.43 mg/g,POV 增加为 5.02 mmol/kg,茴香胺值增加至 173.42,说明此时 α-T 的浓度过高,反而促进了油脂的氧化和酸败^[14]。其原因可能是当 α-T 含量过高时,会与氧自由基以外的物质发生副反应,促进油脂氧化分解,以及过量的 α-T 会作为体系中过渡态金属离子的增效剂,促进油脂发生氧化反应。这与唐川惠^[15]的研究结果相吻合,当添加量为 1 500 mg/kg 时,过量 α-T 起到促进氧化的作用,导致二级氧化产物的生成。同时 Huang 等^[16]研究了谷维素和生育酚的含量对米糠油降解和氧化动力学的影响规律,发现当生育酚含量在 1 500~2 000 mg/kg 时,促进了米糠油的热氧化。因此,过高浓度的抗氧化剂,在一定程度上抑制了其抗氧化的能力。

2.2 α-生育酚添加量对脱臭葵花籽油中 α-生育酚保留量及损失率的影响

在温度 180℃ 的条件下,对脱臭葵花籽油加速

氧化 32 h,α-T 添加量对 DSFO 中 α-T 保留量及损失率的影响规律如图 1 所示。

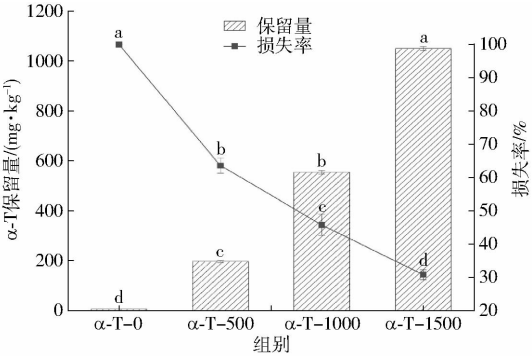


图 1 α-T 添加量对 DSFO 中 α-T 保留量及损失率的影响规律

Fig.1 Retention amount of α-T in DSFO with different α-T additions

由图 1 可以看出,加速氧化后 DSFO 中 α-T 保留量有所增加,且随着 α-T 添加量的增多,其增长越显著(不同小写字母表示不同 α-T 添加量的差异显著(*P* < 0.05))。随着 α-T 添加量增加,加速氧化后 DSFO 中 α-T 损失率呈现减少的趋势,分别为 63.63%、45.83%、30.92%。其主要原因是在 DSFO 氧化体系内,随着 α-T 添加量的增加,α-T 与氧自由基的结合速度,高于不饱和脂肪酸与氧自由基的结合速度^[17]。当适量添加 α-T 时,α-T 与体系中产生的自由基结合,抑制了油脂氧化,发挥其抗氧化的作用,α-T 消耗量也逐渐增大。

当 α-T 添加量为 1 500 mg/kg 时,加速氧化后 DSFO 中 α-T 保留量显著增加,损失率下降,同时从表 1 中可以看出,加速氧化后 DSFO 的 AV 及 POV 略有上升,说明 α-T 添加量过高时,虽然 α-T 在

DSFO 中的保留量有所增加,但 DSFO 的品质略有下降,过量的 α -T 干扰了 α -T 与 $\text{ROO}\cdot$ 自由基的反应,并倾向与未氧化的脂质以及脂质氢过氧化物发生反应生成 $\text{R}\cdot$ 和 $\text{ROO}\cdot$ 自由基,这些自由基引发新的氧化链式反应,并且在反应过程中, α -T 只是作为链式反应的传递剂,本身并不损耗^[18],因此,适量保留天

然抗氧化剂有利于抑制油脂的氧化。

2.3 α -生育酚添加量对脱臭葵花籽油脂肪酸组成的影响

在温度 180℃ 的条件下,对脱臭葵花籽油进行 32 h 加速氧化, α -T 添加量对 DSFO 的脂肪酸组成影响如表 2 所示。

表 2 α -T 添加量对 DSFO 脂肪酸组成的影响

Tab.2 Effect of different α -T additions on fatty acid composition of DSFO

%

脂肪酸	质量分数			
	α -T-0	α -T-500	α -T-1000	α -T-1500
C14:0	(0.78 ± 0.01) ^{ab}	(0.83 ± 0.01) ^a	(0.67 ± 0.02) ^c	(0.71 ± 0.01) ^b
C16:0	(6.83 ± 0.03) ^b	(6.31 ± 0.01) ^c	(5.94 ± 0.07) ^d	(6.89 ± 0.05) ^a
C18:0	(3.56 ± 0.07) ^c	(3.63 ± 0.03) ^{bc}	(4.17 ± 0.04) ^a	(3.72 ± 0.02) ^{bc}
C18:1	(19.93 ± 0.12) ^a	(19.87 ± 0.09) ^{ab}	(19.37 ± 0.07) ^d	(19.74 ± 0.04) ^b
C18:2	(65.23 ± 0.77) ^c	(66.00 ± 0.23) ^b	(67.19 ± 0.31) ^a	(64.82 ± 0.18) ^d
t18:2	(1.07 ± 0.02) ^c	(0.71 ± 0.01) ^d	(0.32 ± 0.01) ^e	(1.42 ± 0.02) ^a
C18:3	(0.04 ± 0.01) ^c	(0.21 ± 0.01) ^{ab}	(0.19 ± 0.01) ^b	—
t18:3	(0.40 ± 0.06) ^a	(0.11 ± 0.01) ^c	(0.07 ± 0.01) ^d	(0.42 ± 0.01) ^a
C20:0	(0.16 ± 0.02) ^b	(0.19 ± 0.01) ^a	(0.14 ± 0.01) ^c	(0.17 ± 0.01) ^{ab}
C20:1	(0.11 ± 0.01) ^b	(0.08 ± 0.01) ^c	(0.13 ± 0.01) ^a	(0.11 ± 0.01) ^b
C21:0	(0.04 ± 0.01) ^c	(0.05 ± 0.01) ^{bc}	(0.04 ± 0.01) ^c	(0.07 ± 0.01) ^b
C22:0	(1.33 ± 0.04) ^b	(1.42 ± 0.06) ^a	(1.19 ± 0.03) ^d	(1.26 ± 0.02) ^c
C23:0	(0.11 ± 0.01) ^b	(0.09 ± 0.01) ^c	(0.11 ± 0.01) ^b	(0.07 ± 0.01) ^d
C24:0	(0.43 ± 0.08) ^b	(0.50 ± 0.02) ^a	(0.47 ± 0.03) ^a	(0.39 ± 0.01) ^{bc}
SFA	(13.24 ± 0.26) ^b	(13.02 ± 0.13) ^c	(12.73 ± 0.15) ^d	(13.28 ± 0.11) ^b
MUFA	(20.04 ± 0.12) ^b	(19.95 ± 0.17) ^b	(19.50 ± 0.08) ^c	(19.85 ± 0.05) ^c
PUFA	(65.27 ± 0.77) ^{bc}	(66.21 ± 0.23) ^b	(67.38 ± 0.32) ^a	(65.03 ± 0.18) ^c
TFA	(1.45 ± 0.04) ^b	(0.82 ± 0.01) ^c	(0.39 ± 0.01) ^d	(1.84 ± 0.03) ^a

从表 2 中可以看出,在相同脱臭温度以及时间的条件下,随着 α -T 添加量的增加,脱臭葵花籽油中的饱和脂肪酸 (Saturated fatty acids, SFA) 含量由高到低排序组别为 α -T-1500、 α -T-0、 α -T-500、 α -T-1000,单不饱和脂肪酸 (Monounsaturated fatty acids, MUFA) 含量由高到低排序组别为 α -T-0、 α -T-1500、 α -T-500、 α -T-1000,多不饱和脂肪酸 (Polyunsaturated fatty acids, PUFA) 含量由高到低排序组别为 α -T-1000、 α -T-500、 α -T-0、 α -T-1500。随着 α -T 添加量从 0 mg/kg 增加至 1 000 mg/kg, DSFO 中 PUFA 的含量逐渐上升,但当添加量升高至 1 500 mg/kg 时,PUFA 的量反而低于 α -T-0 组别,PUFA 中主要变化的是亚油酸,不仅易发生氧化和分解,还会发生热致异构化,转化为 t,t-9,12-十八碳二烯酸,也就是反式脂肪酸 (Trans fatty acids, TFA)^[19],TFA 含量由高到低排序组别为 α -T-1500、 α -T-0、 α -T-500、 α -T-1000,其中 α -T-1000 组中 TFA 含量仅为 0.39%,显著低于其他 3 组 TFA 的含量。综合分析,脱臭葵花籽油中 PUFA 的变化量最大,MUFA 含量产生一定波动,高温使 PUFA

发生氧化、分解以及热致异构化,适量保留植物油脂天然 α -T 可以有效减少 TFA 的生成,抑制油脂氧化^[20]。

2.4 α -生育酚添加量对脱臭葵花籽油官能团的影响规律

利用 FTIR 检测脱臭葵花籽油,FTIR 中不同位置的峰代表了相关官能团的信息,峰的强度在一定程度上代表了油脂中官能团的变化。通过 FTIR 检测加速氧化后不同 α -T 添加量的 DSFO,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,在油脂加速氧化过程中,由于氧化改变了分子的内部结构和官能团,一些特征峰的强度和位置发生了轻微的变化。光谱集中在 3 500 ~ 2 800 cm^{-1} 以及 1 750 ~ 700 cm^{-1} 两个区域,可以观察到 DSFO 在 3 005 cm^{-1} 处与顺式双键 ($=\text{CH}$) 的伸缩对称振动有关的峰,2 922 cm^{-1} 以及 2 853 cm^{-1} 处与 $-\text{CH}_2$ 不对称伸缩和对称伸缩振动有关的峰,1 743 cm^{-1} 处与甘油三酯的酯羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 伸缩振动有关的峰,1 465 cm^{-1} 处与 CH_2 的弯曲振动有关的峰;1 163 cm^{-1} 处与 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动有

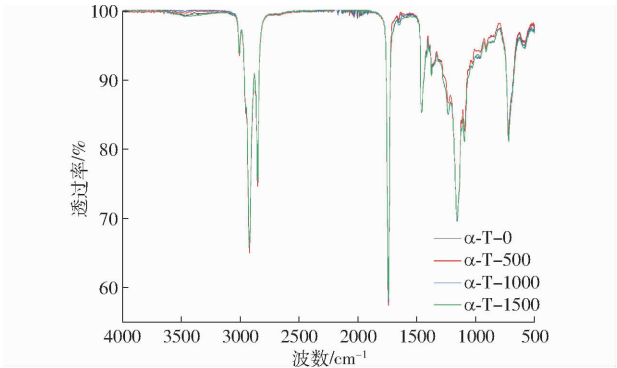


图2 加速氧化后不同 α-T 添加量 DSFO 的 FTIR
Fig. 2 FTIR of DSFO with different α-T additions
after accelerated oxidation

关的峰,967 cm⁻¹处代表反式双键吸收峰,723 cm⁻¹处代表亚甲基(—CH₂)的摇摆振动和顺式二取代烯烃的平面外振动^[21]。

α-T 不同添加量的 DSFO 峰强度存在一定差异。在图中可以观察到,随着 α-T 添加量的增加,样品在 3 005 cm⁻¹处的峰强度逐渐增大,在 α-T-1000 时达到最大,而后 α-T-1500 的峰强度再次减小。Amritpal 等^[22]报道了在 3 005 cm⁻¹谱带处的峰强度代表了油脂中不饱和脂肪酸的含量。因此,说明适量的 α-T 能够减少 DSFO 中不饱和脂肪酸的氧化程度,有效抑制油脂热氧化。这是由于 α-T 将酚羟基上的 H 提供给 ROO·,结合形成稳定的产物,阻止了热氧化自由基链式反应的持续进行^[23]。而过量的 α-T 与氧气反应生成生育酚过氧自由基,其可与脂

质发生反应,引发新的氧化链反应,促进了脂质发生氧化,不饱和脂肪酸的氧化程度增加。

此外,不饱和脂肪酸在 RO·等自由基的作用下会通过 3 005 cm⁻¹谱带的顺式双键(=CH)发生的 α-T 加成反应和 β-消除反应生成热稳定的反式异构体,即 TFA。967 cm⁻¹处的峰强度可代表 TFA 的生成,其峰强度在 α-T-1000 时达到最小,但在 α-T-1500 时出现峰强度增大的现象。TFA 的产生属于自由基链式反应中的一环,涉及到链增长及终止步骤。在这一阶段,添加适量的抗氧化剂,可以使这一反应受到抑制,所以相较于未添加时的 TFA 的产生,添加了 500、1 000 mg/kg α-T 进行加速氧化试验,产生的 TFA 较少。高浓度的 α-T 会剥夺脂质上的 H,生成新的自由基,参加下一轮的链式反应,促进了脂质的氧化,进一步促进了 TFA 的生成。这与 2.3 节中脂肪酸含量的研究结果一致。

2.5 α-生育酚添加量对脱臭葵花籽脱色油自由基含量的影响

2.5.1 生育酚添加量对自由基信号和含量的影响

通过不同条件下 ESR 图谱的对比,可以通过信号的变化解析样品中自由基的含量,α-T 添加量为 0、500、1 000、1 500 mg/kg 的 DSFO 的 ESR 图谱如图 3 所示。

在图 3 中,DSFO 自由基的 ESR 图谱在不同的 α-T 添加量的峰位点和峰形十分相似,但峰的信号强度有明显差别。随着 α-T 添加量的增加,自由基

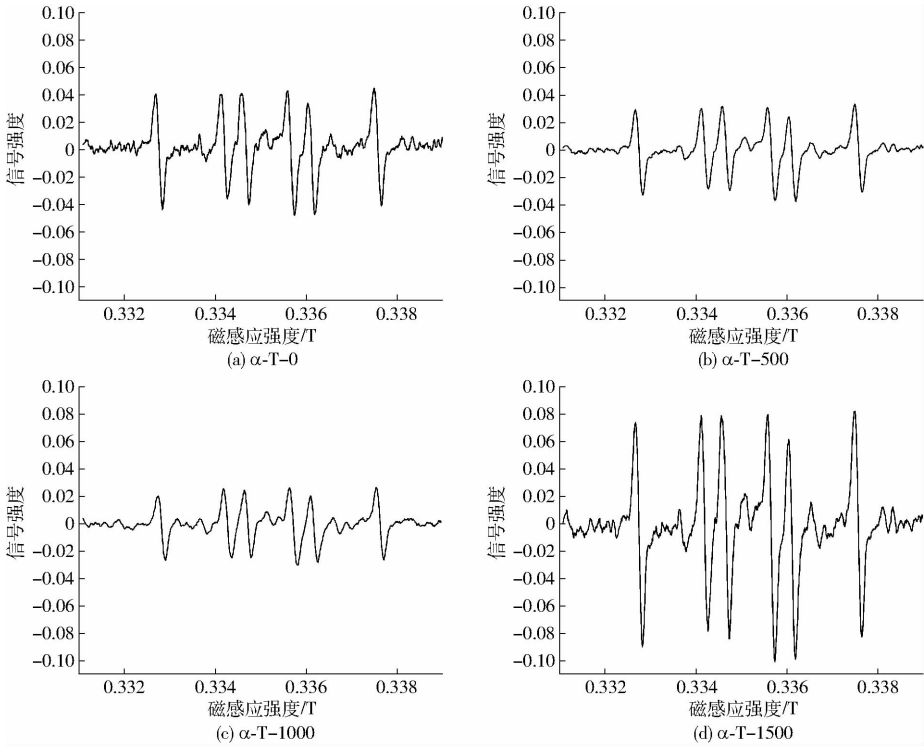


图3 加速氧化试验中不同 α-T 添加量时自由基信号强度变化曲线

Fig. 3 Effect of α-T additions on signal intensity of DSFO radicals in accelerated oxidation experiment

信号强度呈现先减少后增高的趋势。ESR 的信号强度与 DSFO 中自由基的含量是呈现正相关的。所以利用 ESR 图谱中信号强度可以对比出不同 α -T 添加量对于 DSFO 自由基含量(自旋总数)的影响。不同 α -T 添加量对 DSFO 加速氧化自旋总数的影响如图 4 所示。

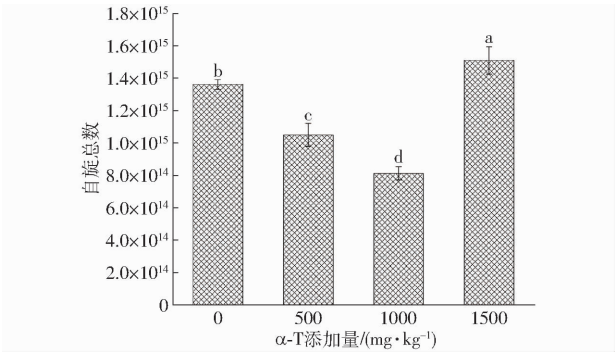


图 4 不同生育酚添加量时葵花籽油脱臭过程自旋总数柱状图

Fig. 4 Effect of different amounts of tocopherols on total number of spins in deodorization process of sunflower seed oil

由图 3、4 中观察到,随着 α -T 添加量的增加,DSFO 中的总自由基含量减少,1 000 mg/kg 的 α -T 添加量时最低,自旋总数为 8.12×10^{14} ,然而当 α -T 的添加量为 1 500 mg/kg 时总自由基的含量反而出现了增加的现象。其原因是当 α -T 的含量在一定范围内时, α -T 将其酚氢原子提供给脂质过氧自由基,将 α -T 转化为 α -生育酚氧自由基(α -T $\cdot$)。而体系内生成的 α -T $\cdot$ 会继续与其他自由基相互作用达到抗氧化效果。但是当 α -T 过量时,大量的自由基与 α -T 发生反应,抑制了 α -T $\cdot$ 与其他自由基结合生成稳定化合物的反应。这会促进 α -T 夺取未氧化的脂质分子上的 H,生成新的脂质自由基去引发新的链式反应,促进了油脂的氧化。此外,Martin-rubio 等^[24]报道了高浓度的 α -T $\cdot$ 会从不饱和脂肪酸中提取 H,形成 α -生育酚氢过氧化物,通过断裂形成 α -生育酚醌氧自由基。 α -生育酚醌氧自由基从不饱和脂质中提取氢形成 α -生育酚醌,而 α -生育酚醌可催化脂质氢过氧化物分解,这会加剧油脂的氧化程度。

2.5.2 α -生育酚添加量对于自由基种类的影响

图 3 显示了 DMPO 捕获的自由基的 ESR 谱,对图谱进行分解计算,其中 A_N 、 $A_{H\beta}$ 为超精细分裂常数,典型 g 值为自旋-轨道耦合的程度。发现 4 种 α -T 添加量 DSFO 的 ESR 谱图虽然都呈现六重峰,但 g 值、 $A_{H\beta}$ 、 A_N 以及峰型都发生了一定的变化。表 3 显示了不同 α -生育酚添加量的 DSFO 的超精细分裂常数。

表 3 不同 α -生育酚添加量的 DSFO 超精细分裂常数
Tab.3 Hyperfine splitting constants of DSFO at different levels of α -tocopherol addition

样品	自由基种类	A_N/G	$A_{H\beta}/G$	典型 g 值
α -T-0	$R\cdot$ 、 $RO\cdot$ 、 $ROO\cdot$	14.24	16.21	2.005 42
α -T-500	饱和 $R\cdot$ 、 $OH\cdot$ 、 $ROO\cdot$	14.63	18.11	2.005 81
α -T-1000	$R\cdot$ 、 $RO\cdot$	14.36	10.11	2.006 12
α -T-1500	$R\cdot$ 、 $RO\cdot$ 、 $ROO\cdot$ 或 $O_2^-\cdot$	14.71	13.21	2.005 66

在表 3 这 4 个谱图中的 g 值与自由电子的 g 值 2.003 0 接近,符合自由基的基本特性。根据超精细分裂常数解析,4 组样品的 ESR 谱图均呈现多种碳中心自由基混杂的特征。添加量为 1 000 mg/kg α -T 组 DSFO 超精细分裂峰间隔解析得到的自由基种类最少,且峰值强度最低,说明自由基含量较少。同时在不同 α -T 添加量的 4 组图谱解析中,最主要的是 $R\cdot$,这可能是由于 SFO 中富含亚油酸,在加速氧化试验中,C—H 容易发生断裂,进一步产生 $R\cdot$,而在链式反应中出现的 $RO\cdot$ 、 $ROO\cdot$ 性质不稳定,容易发生分解或参与下一轮的链式反应,因此信号解析出的含量较少。 α -T 添加量在 1 000 mg/kg 时峰强度相对较弱。未加入 α -T 和 α -T 添加量为 1 500 mg/kg 时 DSFO 的 ESR 信号比较强,这同样说明了添加过量的 α -T 会促进 DSFO 油脂体系在热氧化过程中的自由基反应的发生^[25]。

根据 ESR 测定的自由基变化情况推测, α -T 对葵花籽油中自由基的影响规律可能是在油脂氧化阶段, α -T 作为中间体,与 H 结合,发生氧化阶段直接抑制 $R\cdot$ 的生成从而抑制链式反应。其次 $R\cdot$ 在氧气的作用下产生 $ROO\cdot$, α -T 可以捕获 $ROO\cdot$,即主要减少 $RO\cdot$ 以及 $ROO\cdot$ 的生成, α -T 同样作为中间体,与 $ROO\cdot$ 结合生成 α -生育酚过氧化物,从而抑制链式反应的发生。 α -生育酚过氧化物还会继续结合 $RO\cdot$ 进一步生成较为稳定的 α -生育酚醌,抑制链式反应的继续进行^[26]。然而,高浓度的 α -T 会生成过量的 α -生育酚氧自由基,其通过与不饱和脂肪酸中的 H 结合,进而生成促进油脂氧化的 α -生育酚醌。综上,说明在 DSFO 加速氧化试验中,加入 α -T 可以很好地抑制油脂中自由基的产生,且在添加量为 1 000 mg/kg 时效果更好,而高浓度的 α -T 存在促进油脂氧化的现象。

3 结束语

对氧化后的不同 α -T 添加量的 DSFO 质量指标、 α -T 保留量以及自由基变化进行测定,结果表明,随着 α -T 含量的升高,可以提高 SFO 的氧化稳定性,但当 α -T 达到 1 500 mg/kg 时, α -T 添加反而

会促进油脂的氧化分解以及异构化。通过 ESR 检测 DSFO 发现了油脂氧化引发的自由基信号变化, α -T 可以有效减少 SFO 中的自由基含量,通过抑制链传播阶段抑制初级氧化链式反应,从而抑制了 DSFO 的氧化、分解和异构化。因此, α -T 在油脂脱臭处理过程中同时存在抑制氧化作用和促进氧化作用,其作用取决于在其油料中的浓度,这一结论可为植物油脱臭过程 α -T 的使用提供理论参考。

参 考 文 献

[1] 王静. 葵花籽油组成成分及影响因素研究进展[J]. 黑龙江农业科学,2025(1):113 – 120.
Wang Jing. Research progress on composition and influencing factors of sunflower seed oil[J]. Heilongjiang Agricultural Sciences,2025(1):113 – 120. (in Chinese)

[2] 刘玉兰,陈莉,胡爱鹏,等. 脱臭工艺条件对葵花籽油综合品质影响的研究[J]. 中国油脂,2018,43(10):1 – 7.
Liu Yulan, Chen Li, Hu Aipeng, et al. Effect of deodorization conditions on comprehensive quality of sunflower seed oil[J]. China Oils and Fats,2018,43(10):1 – 7. (in Chinese)

[3] 徐梦青,王志贤,任育林,等. α -生育酚对稻米油煎炸性能的影响[J]. 中国油脂,2025,50(11):28 – 33.
Xu Mengqing, Wang Zhixian, Ren Yulin, et al. Effect of α -tocopherol addition on frying performance of rice oil[J]. China Oils and Fats,2025,50(11):28 – 33. (in Chinese)

[4] Afaf K E, Kaisu M, Jari T, et al. Acid-catalyzed isomerization of fucosterol and Δ 5-avenasterol[J]. Lipids,1998,33(11):1073 – 1077.

[5] Guo J J, Hu C H. Mechanism of chain termination in lipid peroxidation by carotenes: a theoretical study[J]. Phys Chem B, 2010,114(50):16948 – 16958.

[6] 石硕,于鑫淼,张馨心,等. 电子自旋共振技术及其在食品脂质氧化检测中的应用进展[J]. 食品工业科技,2019,40(5):343 – 351.
Shi Shuo, Yu Xinmiao, Zhang Xinxin, et al. Electron spin resonance technology and its applications progress in the detection of food lipid oxidation[J]. Science and Technology of Food Industry,2019,40(5):343 – 351. (in Chinese)

[7] 纪晓林,孙昊,许喆,等. 基于 ESR 技术研究裙带菜孢子叶岩藻黄质的抗脂质氧化活性[C]//中国食品科学技术学会. 中国食品科学技术学会第十三届年会论文摘要集. 大连:大连工业大学食品学院,国家海洋食品工程技术研究中心,2016:104 – 105.

[8] 刘其耸,石丽花,孙旭媛,等. 电子自旋共振技术分析植物油氧化[J]. 中国油脂,2020,45(11):109 – 112.
Liu Qisong, Shi Lihua, Sun Xuyuan, et al. Analysis of vegetable oil oxidation by electron spin resonance[J]. China Oils and Fats,2020,45(11):109 – 112. (in Chinese)

[9] Sarkar M A A S U, Shaha B K, Kabir M A, et al. Fatty acid profile, antioxidant capabilities and physico-chemical assessment of functional oils from safflower seeds: a potential source in Bangladesh[J]. Results in Chemistry,2025,15: 102235.

[10] 刘佳雯,杨柳,谢心蕊,等. Fenton 体系氧化诱导下猪肉蛋白质与脂质氧化作用及其对品质的影响研究[J]. 农业机械学报,2025,56(1):453 – 462.
Liu Jiawen, Yang Liu, Xie Xinrui, et al. Oxidation of pork proteins and lipids induced by Fenton system and its effects on quality[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2025, 56(1): 453 – 462. (in Chinese)

[11] Clare F, Paul D P, Dvaid L, et al. A rapid method for the simultaneous quantification of the major tocopherols, carotenoids, free and esterified sterols in canola (*Brassica napus*) oil using normal phase liquid chromatography[J]. Food Chemistry,2017,214:147 – 155.

[12] Monalisha P, Hari N M. Oxidative stability of ternary blends of vegetable oils: a chemometric approach[J]. LWT,2021,142:111018.

[13] 于雷,孙玉萍,符文志,等. 进口菜籽油生产过程中生育酚和植物甾醇含量的变化[J]. 中国油脂,2025,50(6):23 – 30.
Yu Lei, Sun Yuping, Fu Wenzhi, et al. Changes in tocopherol and phytosterol contents during the production of rapeseed oil from imported rapeseed[J]. China Oils and Fats,2025,50(6):23 – 30. (in Chinese)

[14] Priti M, Afaf K E. Tocopherols and tocotrienols in fats and oils[M]. Shahidi F. Bailey’s industrial oil and fat products. New York: John Wiley & Sons, 2020:1 – 11

[15] 唐川惠. α -生育酚在四种植物油中的抗氧化规律研究[D]. 无锡:江南大学,2020.
Tang Chuanhui. Study on the antioxidant activity of alpha-tocopherol in four vegetable oils [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020. (in Chinese)

[16] Huang J, Chen C Y, Zhao Z M, et al. Inhibition effect of oryzanol on the degradation of tocopherol and the oxidation kinetic of rice bran oils with different content of oryzanol and tocopherol[J]. European Journal of Lipid Science and Technology,2022,124(5): 2100155.

[17] Feng Shiling, Xu Xiaoyan, Tao Shengyong, et al. Comprehensive evaluation of chemical composition and health-promoting effects with chemometrics analysis of plant derived edible oils[J]. Food Chemistry: X, 2022,14:100341.

[24] Khan Z, Yoon S C, Bhandarkar S M. Deep learning model compression and hardware acceleration for high-performance foreign material detection on poultry meat using NIR hyperspectral imaging[J]. Sensors, 2025, 25(3): 970.

[25] Wang G, Luo J, Liu Y, et al. Assessment of physicochemical and optical properties changes in ‘Fuji’ apples during *Penicillium expansum*-induced disease development[J]. Food Bioscience, 2025, 63: 105755.

[26] 池淑玲. 基于机器学习算法的云数据泄露检测与预防机制研究[J]. 华东科技, 2024(8): 99 – 101.

[27] Wang G, Jiang X, Li X, et al. Determination of watermelon soluble solids content based on visible/near infrared spectroscopy with convolutional neural network[J]. Infrared Physics & Technology, 2023, 133: 104825.

[28] 李道亮, 李万超, 杜壮壮. 基于音视频信息融合与 Self-Attention-DSC-CNN6 网络的鲈鱼摄食强度分类方法[J]. 农业机械学报, 2025, 56(1): 16 – 24.

Li Daoliang, Li Wanchao, Du Zhuangzhuang. Classification method of feeding intensity of sea bass based on Self-Attention-DSC-CNN6 and multi-modal fusion[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2025, 56(1): 16 – 24. (in Chinese)

[29] 汤文权, 王巧华, 张浩, 等. 基于多模态信息融合的皮蛋溏心沙心分类方法[J]. 农业机械学报, 2025, 56(1): 92 – 101.

Tang Wenquan, Wang Qiaohua, Zhang Hao, et al. Classification methods for soft-yolk and hard-yolk preserved eggs based on multimodal information fusion[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2025, 56(1): 92 – 101. (in Chinese)

[30] 赵秀艳, 王彬, 都晓娜, 等. 基于时域卷积网络与 Transformer 的茶园蒸散量预测模型[J]. 农业机械学报, 2024, 55(9): 337 – 346.

Zhao Xiuyan, Wang Bin, Du Xiaona, et al. Evapotranspiration prediction model of tea garden based on temporal convolutional network and Transformer[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024, 55(9): 337 – 346. (in Chinese)

[31] 兰月政, 刘彪, 石超, 等. 谐波减速器 MDBO-CNN-LSTM 剩余使用寿命预测[J]. 农业机械学报, 2025, 56(2): 533 – 543.

Lan Yuezheng, Liu Biao, Shi Chao, et al. Prediction of RUL of harmonic reducer based on MDBO-CNN-LSTM method[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2025, 56(2): 533 – 543. (in Chinese)

(上接第 404 页)

[18] Frantisek K, Jan K, Zuzana B, et al. Influence of deodorization temperature on formation of tocopherol esters and fatty acids polymers in vegetable oil[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2016, 119(3): 1600027.

[19] An H, Ma Y X, Wang X D, et al. Effects of Deodorization on the formation of processing contaminants and chemical quality of sunflower oil[J]. Journal of Oleo Science, 2022, 71(7): 975 – 984.

[20] Jayesree N, Bose N. Effects of natural antioxidants on the oxidative stability of waste cooking oil biodiesel[J]. Biofuels, 2020, 12(5): 485 – 494.

[21] Isio S U, Matthew B, James T M, et al. Authentication of edible oils using Fourier transform infrared spectroscopy and pattern recognition methods[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2021, 210: 104251.

[22] Amritpal K, Balwinder S, Amritpal K, et al. Chemical, thermal, rheological and FTIR studies of vegetable oils and their effect on eggless muffin characteristics[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2019, 43(7): e13978.

[23] Amélia M D, Said A H, Mogamed F R, et al. Contribution of tocopherols to food sensorial properties, stability, and overall quality[J]. Journal of Food Quality, 2020, 8885865.

[24] Martin-rubio A S, Sopelana P, María D G. A thorough insight into the complex effect of gamma-tocopherol on the oxidation process of soybean oil by means of 1H nuclear magnetic resonance. Comparison with alpha-tocopherol[J]. Food Research International, 2018, 114: 230 – 239.

[25] Mohamed S P, Ramesh K, Sakthivel R, et al. Experimental evaluation on oxidation stability of biodiesel/diesel blends with alcohol addition by rancimat instrument and FTIR spectroscopy[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2017, 31(1): 455 – 463.

[26] Fang B, Zhang M, Shen Y. Importance of the higher retention of tocopherols and sterols for the oxidative stability of soybean and rapeseed oils[J]. Journal of Food Science and Technology, 2017, 54(7): 1938 – 1944.