



WHITE PAPER

使用Rancimat油脂氧化稳定性测试仪轻松测定天然油脂的氧化稳定性

产品的价值和品质有着必然的联系。对于脂肪和油脂来说，单从外表很难确定它的质量。这些产品特别是那些昂贵的从植物中获取的天然油脂，酸败会大大降低产品的价值。那些具有更长时间稳定性的油脂往往具有更高的价值，因为使用它们制成的终端产品质量更好，比如用于食品或化妆品。

酸败是随着脂肪和油脂的老化和氧化而自然产生的。由于来源不同，一些油脂本身就含有可以使它的寿命延长的抗氧化剂。而其它一些油脂则更敏感、更易氧化，需要添加抗氧化剂来延长它们的保质期和可用性。

我们可以通过多种方法来测定油品是否酸败，如测定其酸值或过氧化值。然而，这些方法只能告诉我们产品现在的状态，不能告诉我们剩余的保质期。

Rancimat 油脂氧化稳定性测试方法可以测量产品到彻底变质前的时间跨度。

Rancimat 油脂氧化稳定性测试方法使样品加速老化，诱导时间告诉我们这个油还有多长的“寿命”。这种方法帮助制造商提供更高质量和更有保障的产品给他们在食品和化妆品行业的客户。

什么是天然油脂

所有从植物中获得的油脂被认为是天然油脂。这个定义并未提及我们是如何操作来获取这些油的——是天然获取的，萃取的或者通过其他手段。

油的分类取决于它们是如何被加工的：

- **精炼油** 例如通过100°C的热压，然后再根据油的种类进行精炼。在此，对油进行额外的硬化和过滤处理，并可以通过添加防腐剂延长保质期。
- **未经提炼的油** 更倾向于冷压，但是在压榨中可以最高加热至60°C。
- **冷榨油** 指油在压榨过程中未经过任何外部加热。
- **初榨油** 是经过冷压的，特别对于橄榄油来说，其天然的、特级初榨的质量等级是基于酸度来授予的。橄榄油如果贴上初榨油的标签，其酸度必须小于0.8g/100g。

在化妆品行业中使用的各种天然油脂与食品行业中使用的油脂没有显著的区别。

油脂的构成

油脂主要由甘油三酯(根据IUPAC规定，正式称为三酰基甘油)构成。天然油脂主要由甘油三酯组成，其中单个的甘油分子与三个脂肪酸发生酯化反应(图1)。

含有双键的脂肪酸被称为不饱和脂肪酸。脂肪酸包含的双键数量越多，就越容易被氧化。这些不饱和甘油酯也被称为必需脂肪酸酯。

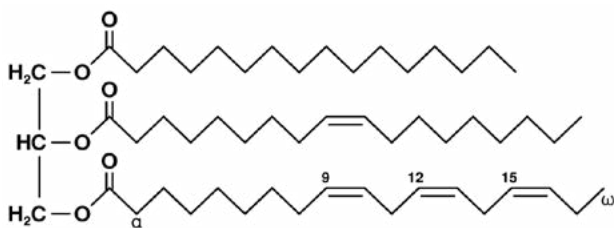


图1. 以不饱和甘油三酯(C₅₅H₉₈O₆)为例：(L)甘油，(R)从上到下依次为：棕榈酸、油酸和亚麻酸。

天然油脂由这些甘油三酯的不同混合物组成。如果脂肪酸和甘油分子结合，则称为结合脂肪酸。然而，随着时间的推移这些脂肪酸会分解——酯类分解为游离脂肪酸。我们可以通过酸值测定来确定这些游离脂肪酸。

天然油脂中最常见的脂肪酸酯是油酸，在第九个碳原子上有一个双键。与多元不饱和脂肪酸相比，油酸相对来说更抗氧化。亚油酸是一种含有两个双键的脂肪酸，属于omega-6脂肪酸，它很容易被氧化。亚麻酸是一种含有三个双键的omega-3脂肪酸。亚麻酸比亚油酸更容易被氧化。Omega-3脂肪酸和omega-6脂肪酸都是人体必要的脂肪酸。因为人体不能直接产生这两种脂肪酸，所以必须通过食物摄取。

油的成分和它们作为食品用油或化妆品用油的属性的差别，取决于它们来自哪类种子或植物。植物油主要由油酸、亚油酸、亚麻酸、棕榈酸和硬脂酸组成。除了这些脂肪酸，油脂还包含多种抗氧化剂，如维生素A和维生素E。

酸败是如何发生的？

新鲜压榨的油含有不饱和脂肪酸，它们与甘油结合在一起，具有不同的链长和不同数量的双键。它们被空气中的氧气氧化，这种氧化过程往往是在室温下缓慢进行的。

所有的天然油脂都会随着时间的推移而老化。酸败是由脂肪酸的氧化引发的。这种油脂的自动氧化是一种自由基反应，氧化反应分为三步进行。

第一步是引发阶段，在这个阶段三酰基甘油形成脂质自由基。油脂通常都含有痕量氢过氧化物，这些氢过氧化物是在油脂萃取前和萃取过程中由植物的脂氧合酶反应形成的。氢过氧化物的均相裂解反应是一个能量消耗较低的反应，因此它通常是油脂酸败的主要引发途径。这个反应通常由金属离子(如铁离子)催化，所以要确保产品中没有金属离子。

链引发后，发生增殖反应(链增殖)，此时一种脂肪酸自由基转化为另一种脂肪酸自由基。在这个反应中，一个氢原子通常被去掉，或者一个氧自由基与脂肪酸发生反应。与链引发反应相比，这个反应的焓变相对较低，因此链增殖反应比引发反应要更快。由于碳氢键的键解离能被相邻的双键降低了，因此位于多不饱和脂肪酸中两个烯基团之间的亚甲基上的氢的提取反应速度最快。

氢过氧化物分解形成的烷氧自由基，可以分解并释放出不再与甘油主链结合的挥发性碳氢化合物、醇类或醛类。挥发性醛类对于氧化油的香气特别重要。其中的一种醛——己醛，通常被监测以评估在脂质氧化过程中二次氧化产物的形成。

抗氧化剂的影响

抗氧化剂的定义是能够延迟或预防酸败的发展或其它材料由于氧化而变质的物质。简言之，抗氧化剂可以通过延长氧化反应诱导期来延缓风味变换的发展。在这段时间之后再添加抗氧化剂往往是无效的，因为低分子量物质已经存在了。

抗氧化剂通过两种方式抑制或延迟氧化反应。一种方法是通过清除自由基，此时该化合物被称为“主要抗氧化剂”；另一种方法不采用直接清除自由基的机制，此

时该化合物被称为“次级抗氧化剂”。主要的抗氧化剂包括酚类化合物，如维生素E(α -生育酚)。这些成分在诱导期被消耗。次级抗氧化剂通过多种机制发挥作用，包括金属离子的螯合作用，氧的吸收作用，或氢过氧化物转化为非自由基物种。通常，次级抗氧化剂只有在存在第二种成分时才表现出抗氧化活性。这可以从柠檬酸和抗坏血酸等化合物中看出，柠檬酸只在金属离子存在时有效，而抗坏血酸在生育酚或其他主要抗氧化剂存在时有效。

除了合成抗氧化剂，天然抗氧化剂(如迷迭香萃取物和茶萃取物)也在市场上有售。必要时如果将这些添加到天然油脂中，可以延长天然油脂的氧化稳定性。

这类抗氧化剂的一个特征效应是会产生一段延迟时间，称为诱导期IP，其持续时间(或长度)通常和抗氧化剂的浓度成正比，并持续到大约90%的抗氧化剂被破坏。在这段延迟时间内，脂肪酸的氧化过程非常缓慢，但一旦脂肪酸被消耗完，氧化过程就会非常快。

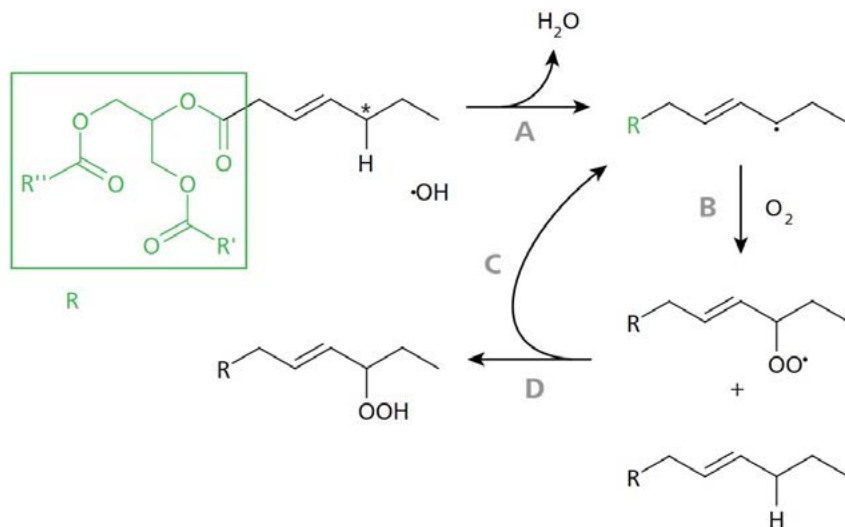


图2. 单不饱和脂肪酸的过氧化反应图式。A: 亚甲基(用星号标记)由于紧邻双键的位置，特别容易被氢原子裂解。这会导致氢氧自由基的反应。B: 自由基和周围空气中的氧分子结合。C、D: 与“新鲜”脂肪酸发生反应，一方面产生过氧化氢，另一方面产生自由基——链式反应开始。

用RANCIMAT油脂氧化稳定性测试仪 测定氧化稳定性

氧化稳定性的测定是一个加速氧化的过程。在实验过程中，将样品放置在密闭的反应管中保持恒温，使空气持续流通进样品中。样品中的脂肪酸发生氧化形成初级产物—过氧化物。经过一段时间的脂肪酸完全破坏，形成了次级氧化产物，包括易挥发的小分子有机酸，例如乙酸和甲酸。

这些次级氧化产物通过气流被传送到含有蒸馏水的测量杯中，挥发性酸到达测量杯后，会引起容器中水溶液的电导率增加。出现次级氧化反应产物所消耗的时间为“诱导时间”，是样品氧化稳定性的指标。

892 专业型 Rancimat 油脂氧化稳定性测试仪有两个独立的加热模块，最多可以同时测量八个样品。每个测量位都有独立测量启动键。因此，在测量结束时，可以单独继续测量新的样品，这样可以充分利用仪器，仪器简单明了的设计有助于跟踪测量更大通量的样品。通入样品的气流是由内置气泵产生的，不需要压缩气路管道供气，且可以根据设置的方法进行自动控制。

瑞士万通892 专业型 Rancimat 油脂氧化稳定性测试仪测量样品的前期准备很简单：首先将称量好的样品放入反应管中，在测量池中加入去离子水，连接导气管后，就可以开始测定了。

892 专业型 Rancimat 油脂氧化稳定性测试仪使用便宜的一次性反应管，一方面，省掉测量结束后耗时的清洗步骤；另一方面，提高测定结果的可重复性，从而提高了结果的可靠性。

电导率电极与测量杯盖合为一体。当杯盖放置好后，电极就自然而然并正确地浸没在去离子水中。与此同时，电极的接触针脚就连接到仪器的电极接口处。不再需要复杂的线缆。电极采用耐用的不锈钢电极设计，可以用刷子反复清洗。



图4. 892 专业型 Rancimat 油脂氧化稳定性测试仪使用便宜的一次性反应管，节省了耗时的清洗步骤，可以更高效率使用

在Rancimat 油脂氧化稳定性测试仪上，几小时快速测量可以替代保质期上的几周、几个月、几年的时间。

诱导时间和油的组分之间存在因果关系：不饱和脂肪酸越多，酸值越高，油中抗氧化剂(维生素E、维生素A)越少，诱导时间越短。

天然油脂样品存在的时间不同，组成不同，诱导时间不同。

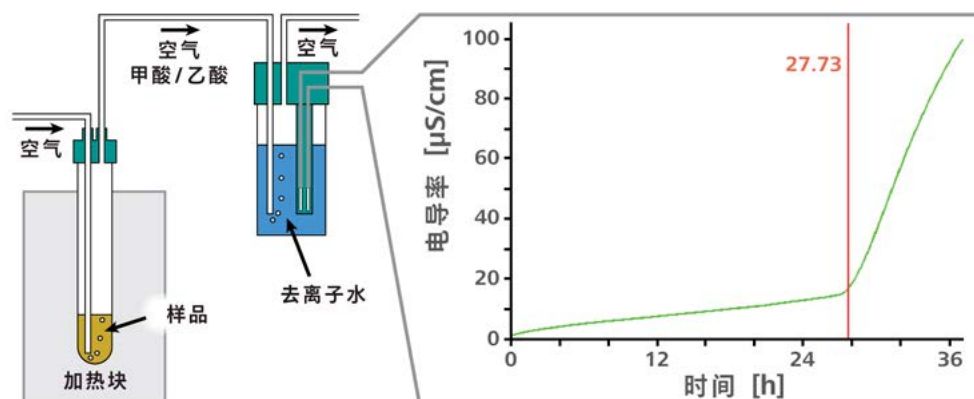


图3. 用Rancimat 油脂氧化稳定性测试仪进行测量的示意图

天然油脂	温度 (°C)	诱导时间 (h)
巴西莓油	120	16.46
海藻油	120	2.63
冷压杏仁油	120	3.10
冷压杏仁油及其香水	120	2.64
冷压杏仁油[油脂]	120	7.51
冷压摩洛哥坚果油	120	7.14
除掉臭味的摩洛哥坚果油	120	5.56
摩洛哥坚果油	120	6.52
鳄梨油	120	2.34
冷压鳄梨油	120	8.39
鳄梨油等	120	4.70
猴面包树	120	3.34
蜂蜡	160	1.87
黑种草籽油	120	1.58
CO ₂ 萃取的腰果油	120	6.55
蓖麻油	150	10.02
冷压奇亚籽	120	0.15
椰子油	160	3.49
椰子油	120	76.05
冷压蔓越莓籽油	120	1.70
月见草油	120	0.64
月见草油	120	0.72
大麻油	120	0.97
冷压大麻籽油	120	1.23
十六(烷)醇, 鲸蜡醇	140	2.90
冷压荷荷巴油等	120	24.33
冷压荷荷巴油及其香水	120	25.01
精炼荷荷巴油	120	16.26
荷荷巴油	120	23.73
荷荷巴油	140	4.18
羊毛脂、羊毛蜡	120	3.11
亚麻籽油	120	0.80
澳洲坚果油	120	10.99
芒果脂, 精炼	120	11.15
芒果脂, 精炼	130	5.14
冷压马鲁拉油	120	44.11
苦楝油	110	5.74
十八烷醇-1-醇, 硬脂醇	140	3.47
石榴籽油	100	0.86
冷压美藤果油	120	1.11
沙棘油	120	35.58
CO ₂ 萃取的沙棘油(n = 3)	120	0.39
芝麻油	120	3.75
芝麻油	120	3.65
金黄乳木果脂	120	0.91
乳木果精油	120	3.91
乳木果油	120	9.18
乳木果油, 精炼	120	8.39
乳木果油, 精炼	120	2.85
乳木果油, 精炼	120	1.51

甜杏仁油	120	1.47
CO ₂ 萃取的小麦胚芽油	120	1.73

化妆品的氧化稳定性

许多天然化妆品, 和其他高质量的化妆品中植物油脂的比例都很高。例如: 许多唇部和身体护理产品的成分中都有可可脂。和石蜡基质产品不同, 这些化妆品成分中的植物脂肪随着时间变化会发生氧化, 从而导致变质。这些样品可以直接用892专业型 Rancimat 油脂氧化稳定性测试仪测定稳定性, 也可以先用石油醚进行冷萃取分离出脂肪再进行测定。天然油脂可以直接进行测定。

下表显示了各种天然油脂的诱导时间。表格中的数值可以显示出种类不同, 方法不同, 结果也不尽相同。

总结

油脂的状态是由一些固有的脂肪参数(例如酸值或过氧化值)来体现的。它们只能对产品的剩余保质期做出有限预测, 而保质期是决定食品或化妆品使用期限的重要参数。瑞士万通892专业型 Rancimat 油脂氧化稳定性测试仪可以轻松测出样品的诱导时间, 这就可以作为额外参数对保质期做出更精确的预测。

诱导时间反映了在高温下, 脂肪酸最大限度的氧化成自由小分子有机酸, 双键的数量, 现有的抗氧化剂和刚开始氧化剂的数量。这样就让我们清晰的看到随着时间推移油的质量变化。

天然油脂中含有大量的不饱和脂肪酸, 使用什么样的提取方法成了最重要的因素。在这种情况下, Rancimat 油脂氧化稳定性测试仪可以提供明确依据来指导如何选择合适的方法。我们知道天然油的变质是不可逆的。但是在变质之前, 我们可以通过添加天然抗氧化剂(例如迷迭香提取物, 茶提取物或维生素E)来减缓甚至阻止氧化的过程。

因此, 用 Rancimat 油脂氧化稳定性测试仪测定诱导时间, 制造商可以通过这一参数确定保质期并在销售前决定是否采取进一步措施来延长保质期, 从而尽可能多地从油中获得价值。

参考文献

[1] ISO/TR 18811:2018 化妆品—化妆品稳定性试验指南
<https://www.iso.org/standard/63465.html>

[2] ISO 16128-1:2016 天然有机化妆品成分和产品的技术定义和标准指南—第1部分:成分定义
<https://www.iso.org/standard/62503.html>

[3] ISO 16128-2:2017 化妆品—天然有机化妆品成分和产品的技术定义和标准指南—第2部分:成分和产品标准
<https://www.iso.org/standard/65197.html>

[4] 稳定性应用报告 R-029: 化妆品原料的氧化稳定性
<https://www.metrohm.com/en/applications/AN-R-029>

[5] 食品和饮料中的氧化和抗氧化剂的应用第2卷: 不同行业的管理 ISBN 978-0-08-101457-8

Contact

Simon Lüthi
Metrohm International Headquarters; Herisau, Switzerland
info@metrohm.com

<http://www.metrohm.com.cn>
<https://www.metrohm.com/zh-cn/marketing@metrohm.com.cn>

400-604-0088



瑞士万通订阅号



瑞士万通服务号