

向氧說不！

—談油脂的自氧化及抗氧化劑

高中組化學科第三名

國立高師大附中

作者：袁千婷、李佳蓁、賴昱融、何思賢

指導教師：曾鶯芳、鄭 龍

一、研究動機

去年暑假經過聯考的奮戰之後，大伙兒決定到麥當勞辦個慶功宴！在大塊朵頤、啃著炸雞的同時，看到廚房中一大桶的炸雞油，這使我們想到，近來食用油脂的健康越來越受社會大眾重視，我們便決定要對油的自氧化過程加以研究。

二、研究目的

- 1.以Na₂S₂O₈滴定油脂中過氧化價，比較油脂中過氧化價的變化，分別探討不同環境／容器／抗氧化劑對動物油（以清香油代表）及植物油（以大豆沙拉油代表）之自氧化反應的影響。
- 2.比較同環境／容器／抗氧化劑對不同種油（大豆油、清香油）之自氧化反應的影響。
- 3.探討與空氣接觸面積及水氣多寡，對油脂之自氧化反應的影響。
- 4.以GC—氣層分析儀，分析油脂反應前、後之成份組成與變化。

三、實驗儀器及藥品

↑ 試藥

硫代硫酸鈉	醋酸	三氯甲烷
澱粉	碘化鉀	BHA
BHT	維生素A	維生素D
維生素E	維生素Emix	卵磷脂
β-carotene	紅辣椒	青辣椒

II 器材

250mL燒杯	錐形瓶
量筒	滴管
直徑30mm之試管	直徑15mm之試管

III 設備

儀器名稱	型號	廠牌
數位滴定器		BRAND
分注器		BRAND
烘箱		
恆溫水槽	WISOOM BC-2D	巨興化學儀器有限公司
磁攪拌器	PC-351	COPWING
微量天秤	Er-180A	A&D Company

四、實驗原理

(一) 油脂自氧化反應

一般食用油脂，不論是植物性油（如：大豆油）或動物性油（如：清香油），其主要組織均包含：飽和脂肪酸（不帶雙鍵）及不飽和脂肪酸（分子中具有雙鍵構造）的甘油酯，飽和脂肪酸主要為十六個碳之軟脂酸(16:0)及十八個碳之硬脂酸(18:0)，不飽和脂肪酸則為油酸(18:1)、亞麻油酸(18:2)及次亞麻油酸(18:3)；油脂在室溫下與氧結合，引起氧化反應，此種現象稱為自氧化反應，食用油脂中不飽和脂肪酸，隨自氧化反應作用，初期產生過氧化物，然後再分解成揮發性的醛類及酮類，此為油脂酸敗的原因。自氧化反應進行緩慢、程度有限，但若長期儲存，則受氧氣分壓、水份、光照、熱、酵素、重金屬離子及抗/助氧化劑之存在，而影響自氧化反應速率，本實驗研究環境、光照及抗氧化劑對油脂自氧化反應之影響，藉測定油脂中過氧化物含量變化，以瞭解自氧化的快慢。

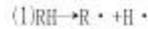
(二) 油脂自氧化反應機構

依Farmer等人所提出之「自由基連鎖理論」，說明不飽和油脂自氧化反應機構，其反應機構分為四個基本階段：起始期(Initiation)、連鎖傳導期(Chain Propagation)、連鎖分支期(Chain Branching)及終止期(Termination)。

1. 起始期

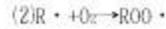
不飽和油脂雙鍵上的碳氫化合物，受到其他化學活性物質作用，移去氫原子而形成一自由基(free radical)，此步驟通常非常緩慢，是此類反應的決定步驟

；



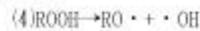
2. 連鎖傳導期

此階段的反應含一系列過氧化基及新自由基的生成：



3. 連鎖分支期

此階段為過氧化物分解產生新過氧化基的及自由基，與傳導期並行，均屬於連鎖反應：



4. 終止期

在此反應階段，兩個自由基結合產生非自由基產物而使反應終止：



•

•

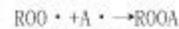
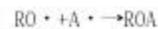
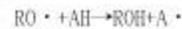
•

etc.

(三) 抗氧化劑

某些物質常添加至食用油中，以減緩油脂自氧化反應之進行，達到保存食用油的目的，此類物質稱為抗氧化劑。一般抗氧化劑(AH)為氫原子供應者

(H·)，或自由基接受者，其反應進行如下：



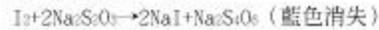
抗氧化劑與自由基作用，產生穩定化合物，自身生成的自由基再與其他自由基結合成穩定化合物，終止自由基之連鎖反應，抑止自氧化反應的進行。

(四) 油脂過氧化物含量之測定 (過氧化價檢定)

油脂中過氧化物，依碘滴定法測定其含量：



I_2 +澱粉試液→藍色



五、研究過程方法

A. 將清香油與大豆油分別置於不同條件下滴定，以滴定過氧化價的方法探討各種條件對其自氧化反應速率的影響。

《條件：》

實驗一·環境：照日光燈、電燈泡、暗箱、一般室內（放在250ml燒杯）

實驗二·容器：鐵罐、玻璃瓶、PC瓶、PET瓶、HDPE瓶、氣封。

實驗三·抗氧化劑：3-1→BHA、BHT，3-2→VitA、VitD、VitE、VitEmix，

3-3、3-4→ β -carotene、卵磷脂，3-5→加乘效果

3-6、3-7→青辣椒、紅辣椒，3-8→紅油。

實驗四·與空氣接觸面積及空氣中水汽的多寡。

實驗五·以GC分析油脂自氧化反應前後的脂肪酸組成。

《滴定方法》

1. 從恆溫水槽或烘箱中取出待測油脂，每種待測油各從微量天秤量取5g至錐形瓶中。
2. 將待測油脂置通風櫥中，先加入25ml已配好的（3倍醋酸+2倍三氯甲烷）混合液；再滴入約0.5cc的飽和碘化鉀溶液。
3. 經一分鐘的攪拌後，倒入25ml的DI water。
4. 再經攪拌後，用澱粉液作指示劑。
5. 以0.01N的硫代硫酸鈉開始滴定，滴定至油脂顏色不再改變為止。

六、結果與討論

（一）實驗一之探討

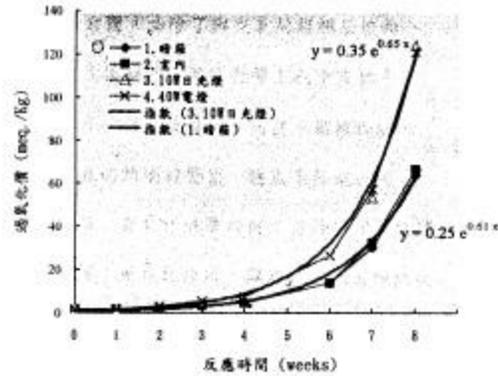
1. 油脂（大豆油、清香油）在黑暗的環境中，其自氧化速率較慢。

2. 在日光燈和電燈泡的照射下，其自氧化速率較快，原因：油在此條件下，油脂的自氧化反應除了自氧化作用(autoxidation)以外，還包括了光感應的氧化作用(photosensitized oxidation)。

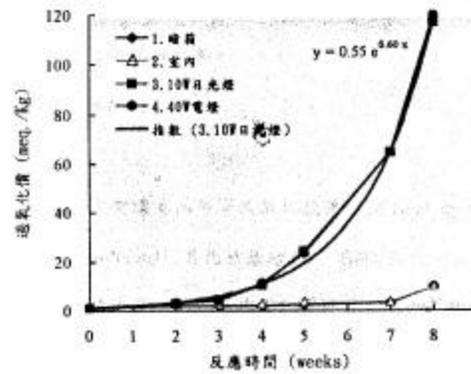
效果：自氧化反應速率+光氧化反應速率>自氧化反應速率

3. 油脂放置數週後，會發現其過氧化價的量會成級數增加，形成自然指數的關係（如下圖），但指數的係數不同。

大豆油 不同環境對大豆油自氧化反應的影響



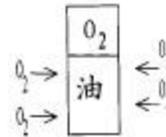
清香油 不同環境對清香油自氧化反應之影響



(二) 實驗二之探討

1. 油脂在鐵罐中其自氧化反應速率最慢，玻璃瓶次之。

原因：如右圖，油除了與空氣的接觸面能夠與氧接觸外，其容器壁上也會在許多小孔會使氧氣透入，而其中鐵罐和玻璃瓶的結構較緊密、透氣率較低，所以阻止自氧化效果較好；另外鐵罐又能阻擋光線進入，阻擾了光氧化作用，以致於效果又較玻璃瓶好。



2. 氮封的效果亦佳！氮封的油是裝在PET瓶中，由實驗結果來看，氮封的油脂自氧化反應效果比沒有氮封的慢許多。

原因：瓶中充入氮氣，降低了氧的分壓。

3. PC瓶效果不佳，經過市場調查後，的確沒有廠商用PC瓶裝油。

4. 鐵罐效果最好，但若內部處理不良，而使鐵離子進入油中，將會加快自氧化反應速率。

(三) 實驗三之探討

3-1

1. BHA、BHT對清香油皆有抗氧化效果，但BHA隨著濃度增加(100ppm~400ppm)抗氧化效果增加，BHT反之。

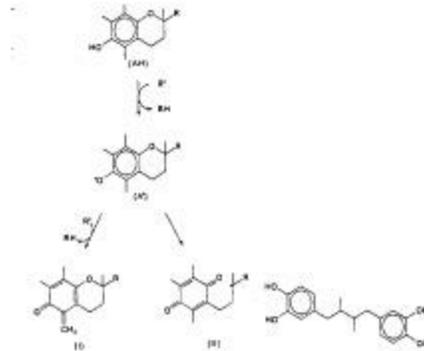
2. BHA對大豆油有助氧化的作用，濃度越高，助氧化能力越強；BHT對大豆油則有抗氧化的作用，濃度越高，抗氧化能力越強。

3-2

在所有維生素(A、D、E、Emix)中，維生素A有助氧化效果，其餘都是抗氧化劑，其中Vit.E較特別。

1. Vit.E在400ppm以下，對油脂有抗氧化效果，且濃度越高效果越好；超過400ppm後則會助氧化。

2. 原因：(見下圖，與Vit.E之結構有關) 普通反應中，Vit.E會循(I)的反應路徑進行，而有抗氧化效果；但濃度太高時，則會循(II)的路徑進行，反會助氧化。



3-3

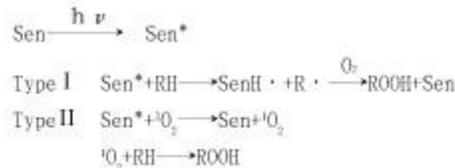
1. 卵磷脂對清香油和大豆油均有作用，但在200ppm~400ppm之間的效益雖比

100ppm好，但相差不多。

2.一開始，我們嘗試在油脂（大豆沙拉油／清香油）中加 β -carotene（深紅色），但取的量（100ppm、200ppm、400ppm、800ppm）太多，造成滴定時顏色變化不易判定，且加在油中顏色過深也不合實用，所以後來改在油脂（大豆沙拉油／清香油）中加入25ppm、50ppm、100ppm之 β -carotene繼續實驗。

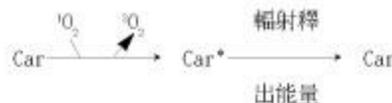
3. β -carotene，不論對大豆油或清香油都具抗氧化效果，但其效益不隨量的增加(25~100ppm)而增加，並且其在清香油中的效果較在大豆油中明顯許多。另外，在資料中發現 β -carotene與一般的抗氧化劑不同，不能抗自氧化反應，卻是好的抗光氧化劑。

4.以下說明光氧化作用：光氧化作用可分成二種型態：光所引起的油脂氧化作用主要是經過光敏劑(photosensitizer, Sen)的作用，光敏劑吸收光源後成為高能激發狀態，在激發狀態之光敏劑，經能量交換作用變成三態介質，直接吸收不飽和脂肪酸氫原子，將其轉變為自由基型態的脂肪酸；再與氧作用，生成過氧化物，（此種型態反應稱為Type I反應）；另外三態光敏介質在氧分子充分條件下，可將能量傳給基態三氧分子(1O_2)；形成高能單氧分子(1O_2)，（此種型態反應稱為Type II反應），單氧分子可直接與不飽和脂肪酸反應生成過氧化物。



5. β -carotene(Car)之抗光氧化原理：

β -carotene能抑止光自氧化反應之原因在於，它會經Type II反應，所生成之單氧分子(1O_2)，並將其能量移轉至自己（胡蘿蔔素）本身後，單氧分子就會恢復成基態三氧分子(3O_2)， β -carotene吸收之能量再以輻射方式釋出。



此種胡蘿蔔素驟冷效應(Quenching effect, $^1O_2 \rightarrow {}^3O_2$)相當快速，同時它也阻止激態的光敏介質將能量移轉至 1O_2 ，因此胡蘿蔔素在光照下是相當適合的抗氧化劑，能抑止Type II反應之油脂自氧化反應。

3-4

1.既然 β -carotene 是一種抗光氧作用的物質，在上個實驗中我們明顯看出在有光照的環境中， β -carotene 是一良好之抗氧化劑。因此，我們便試著在本實驗中，將加了 β -carotene 的清香油／大豆油放入 60°C 之烘箱中，去除光的影響，想比較光線的存在對 β -carotene 之抗氧化效力的影響。

2.結果由圖表便可看出，實驗組與對照組的曲線十分接近，幾乎重合，也就是說，在暗箱中， β -carotene 幾乎無法發揮任何抗氧化作用。因此 β -carotene 是有效的單氧分子捕捉者，捕捉高能量的單氧分子，使其不能與不飽和脂肪酸反應作用產生自由基，中斷連鎖反應的自氧化作用，以控制過氧化物產生，同時，也印證了 β -carotene 是一種抗光氧化劑的說法。

3-5

見（六）之「抗氧化劑組合」

3-6、3-7

1.紅辣椒對大豆油與清香油都具抗氧化效果，但在大豆油中成效較好；並隨其濃度增高而成效增加。

2.在實驗3-5中，青辣椒有很大的助氧化效果！

原因：推斷可能為青辣椒中含葉綠素的關係。

葉綠素是很好的光敏劑，吸收光能後，會促進油脂的光氧化反應（原理見3-3）。所以進一步，我們想去除光的影響，就將加了青辣椒萃取液的油脂（大豆沙拉油／清香油）放在暗箱中，如此，葉綠素照不到光，就無法發揮「光敏劑」的效果。

3.結果顯示青辣椒在暗箱中有抗氧化效果。

原因：在暗箱中，青辣椒無法接受光源，葉綠素光敏作用無法發揮，青辣椒中真正抗氧化物質發揮功效，抑止油脂自氧化反應，達成抗氧化之功能。

4.但根據文獻記載，紅辣椒中所含的核黃素，也是一種光敏劑，所以應該有助氧化的效果，因此我們便將加了紅辣椒萃取液的油脂放在暗箱中，去除光的影響。

5.在光照之下，紅辣椒本身已有抗氧化效力，在沒有光的影響下，效力大為增加，比在光照之下還要好，我們推測：

在暗箱中，紅辣椒無法接受光源，核黃素不能發揮光敏劑效用，紅辣椒中真正抗氧化物質才能發揮功效。但由於核黃素在辣椒中含量並不多到足以掩蓋其抗氧化效果，因此在光照的環境下，辣椒仍然有抗氧化的效果。

3-8

1. 書上提到辣椒在400°F的高溫下，會分解成許多物質，有香草和辣素（由許多物質組成，是混合物）……等，其中辣素是一種抗氧化劑，因此，在本實驗中，我們將辣椒高溫油炸，製成紅油，作為抗氧化劑，再加以實驗，研究其結果。

2. 我們得到的結果是：紅油在油脂中都具有抗氧化效果，但在大豆油中好得離譜。推測：可能是大豆油的某些成分與辣素作用有加成的效果，或清香油的某些成分會和辣素相抵，降低其效果。

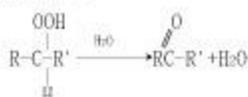
3. 由此也可以知道市售紅油皆以大豆油製成，其實是有意義的。

(四) 實驗四之探討

1. 由於前面的實驗中，使用過兩種不同的恆溫設備，一種會產生水汽，一種不會，另外，也使用過兩種口徑不同的開放性盛油容器（250mL之燒杯及口徑30mm之試管），故再增加兩實驗，以探討與空氣接觸的面積，及水汽有無是否會對油脂的自氧化反應產生影響。

2. 面積——油脂與空氣接觸面積越大越易產生自氧化反應，並成倍數比。由實驗結果，試管與燒杯中大豆油過氧化物的比約1:3，而兩者中油與空氣接觸面積面比約為1:4，所以可見自氧化反應是在油脂與空氣接觸的界面進行，因此油脂與空氣接觸面積愈大，自氧化反應速率愈快，但反應速率的倍數並不與接觸面積的倍數相同。

3. 水汽——接觸面水汽越多，所產生的過氧化物越多。但我們查到的資料中卻有相反的說法。推測：由自氧化反應所產生的過氧化物在經脫水後，會生成醛或酮（如下）



在乾燥的環境中，過氧化物易轉變成醛或酮，因此雖產生過氧化物的量較多，但較變成醛或酮的量也多，兩者相抵，滴定出來的過氧化價不高。但如在潮濕水汽多的環境中，過氧化物或許沒有在乾燥環境中產生得多，卻不易轉變成醛或酮，因此所需滴定的量反而會較多。

(五) 實驗五之探討

經GC分析，大豆油在自氧化反應前後的組成，發現其中含兩個雙鍵(18:2)及三個雙鍵(18:3)的脂肪酸有減少趨勢。

原因：含雙鍵越多的油脂中，氫原子的活性越大，越易被奪走，而產生自由

基，故較易產生自氧化反應。

由：1. 油的自氧化反應主要產生過氧化物。

2. (18:2)、(18:3)在油的自氧化過程中消耗最多。

印證：過氧化物易由(18:2)、(18:3)雙鍵較多的脂肪產生。

(六) 抗氧化劑相對抗氧化活性

油脂之抗氧化劑相對抗氧化活性(RA)，乃指油脂中加入抗氧化劑後，與未加入抗氧化劑之對照組油脂，經一段儲存實驗期，計算繪出POV值變化圖形，並求得直線之斜率，以此斜率及下列式子即可求得

此處：

S_c ：為對照組油脂過氧化價圖形經線性迴歸法所得直線之斜率

S_a ：為油脂加抗氧化劑後過氧化價圖形經線性迴歸法所得直線之斜率
相對抗氧化活性可用來評估各種抗氧化劑，在不同油脂中抗氧化之效果，本研究將各種抗氧化劑分別加入大豆油及清香油進行實驗，所得之各種抗氧化

$$RA\% = \frac{S_c - S_a}{S_c}$$

劑POV值變化圖形，再利用微軟Excel軟體中，圖形經線性迴歸分析方法，所得直線之斜率，算出各種抗氧化劑分別在大豆油及清香油之相對抗氧化活性；今舉200ppm卵磷脂在大豆油及200ppm BHT於清香油之實驗結果為例加以說明：

大豆油

抗氧化劑	BHA	BHT	Vit. A	Vit. E	Vit. E _{toc}	β -Car.	卵磷脂	紅辣椒	青辣椒
RA	5	10	-13	7	13	7	17	5	-8

說明：

1. 上述抗氧化劑濃度除紅辣椒、青辣椒取4克萃取液外，其餘均以200ppm作為比較基準。
2. 維生素A及青辣椒之相對抗氧化活性為負值，表示其為助氧化劑。

由上述結果不難發現：在大豆油中，維生素E_{toc}(RA=13)及卵磷脂(RA=17)的相對抗氧化活性，較為優異，但整體來說，實驗所加入的各種抗氧化劑，其相對抗氧化活性均不高，顯示大豆油與生俱來即含有微量天然維生素E及卵磷脂等，就是相當不錯的抗氧化劑，因此再添加其他抗氧化劑，其抗氧化效果也不顯著，所以市售大豆油大都未再添加抗氧化劑，這也可以是原因之一。

條件	β -Car.在暗箱中	紅辣椒在暗箱中	青辣椒在暗箱中	高溫油炸紅辣椒
RA	0.6	25	12	76

說明：

1. 上述在暗箱中，主要研究光氧化的影響。

2. 高溫由炸紅辣椒產生紅油，主要研究紅辣椒中辣素的影響。

對大豆油而言① β -carotene在暗箱中，其RA=0.6，與一般環境下(RA=7)比較，幾乎毫無抗氧化力，可驗證 β -carotene為抗光氧化劑；②不論紅辣椒/青辣椒在暗箱中，其RA大幅提升，顯示所含核黃素/葉綠素為光敏劑，大為削弱辣椒的抗氧化能力；③高溫使紅辣椒中椒素釋出，而大豆與大豆油中某些物質結合產生加乘抗氧化效果，使得其RA高達76。

清香油

抗氧化劑	BHA	BHT	Vit. A	Vit. E	Vit. E _{oil}	β -Car	卵磷脂	紅辣椒	青辣椒
RA	25	45	23	15	41	21	16	23	-55

說明：

1. 上述氧化劑濃度除 β -胡蘿蔔素為25ppm及紅辣椒、青辣椒4克萃取液外，其餘均以200ppm作為比較基準。

2. 青辣椒之相對抗氧化活性為負值，表示其為助氧化劑。

對清香油而言，不同抗氧化劑之相對抗氧化活性，高低呈現大不相同，其中以BHT(RA=45)表現最為優異，而維生素E_{oil}(RA=41)也不錯，其餘抗氧化劑在清香油中之相對抗氧化效果，也大於大豆油。

條件	β -Car.在暗箱中	紅辣椒在暗箱中	青辣椒在暗箱中	高溫油炸紅辣椒
RA	1.5	40	4	12

對大豆油/清香油，比較不同條件可知，：① β -carotene為抗光氧化劑，可抑止油脂光氧化反應②紅辣椒的抗氧化活性大於青辣椒③青辣椒中葉綠素具有相當強之助氧化力，使得青辣椒之RA由(-55)提升至(4)，變化激烈④紅油中的椒素對大豆油有超強抗氧化力(RA=76)，但其在清香油中的抗氧化力(RA=12)尚比不上一般狀況下的紅辣椒(RA=23)。

抗氧化劑組合

1. 在大豆油中，抗氧化劑組合(Vit. A+Vit. D+Vit. E)的相對抗氧化活性(RA=14)表現不俗，但與維生素E_{oil}相比並無顯著差異。因此市售添加Vit. A、D、E之沙拉油，其實是有道理的，但並無必要。

2. 在清香油中，嘗試將 β -胡蘿蔔素、卵磷脂做成抗氧化劑組合，實驗結果發現：此抗氧化劑組合之RA=19，比不上單獨使用 β -胡蘿蔔素RA=21，因此無抗氧化劑加成效果。

3. 另外抗氧化劑組合(BHA+BHT+Vit. E)在清香油中的相對抗氧化活性(RA=21)，雖比不上BHT(RA=45)、BHA(RA=25)，但超過維生素E(RA=15)，一般消

費者考慮健康因素，不希望食用人工合成的抗氧化劑，而維生素E的抗氧化效果不佳，因此添加BHA、BHT、維生素E相對提高其抗氧化效果，減少維生素E用量，一方面降低成本，一方面也考慮到健康因素，並且也達到足夠的抗氧化效果。

七、結論

1. 由實驗發現：大豆油和清香油的自氧化反應，其油脂中過氧化物含量與時間關係圖，皆成級數改變，照光會促進其自氧化反應速率，兩者關係式如下：

(X表反應週數，y表过氧化物的含量)

大豆油照光： $y=0.35e^{0.02x}$

大豆油在暗室： $y=0.25e^{0.01x}$

清香油照光： $y=0.55e^{0.02x}$

清香油在暗室：過氧化物產生仍少，看不出結果。

2. 以油脂包裝容器而言，鐵罐存油效果最佳，以氮氣充填油脂包裝容器後再密封，效果亦佳。

3. 抗氧化劑中，維生素A對大豆油而言，非但不具抗氧化效果，反有助氧化作用；以清香油來說，維生素A濃度若超過400ppm後，就由抗氧化劑變成助氧化劑。

4. 依據抗氧化劑相對抗氧活化評估實驗所用抗氧化劑，在大豆油中的抗氧化效力依序為：卵磷脂>維生素E_{oil}>BHT>維生素E=β-胡蘿蔔素>紅辣椒=BHA>(青辣椒>維生素A)，其中青辣椒、維生素A有助氧化作用，而抗氧化效果以卵磷脂表現最好。

5. 依據抗氧化劑相對抗氧活化評估所有抗氧化劑，就清香油而言其抗氧化效力依次為：BHT>維生素E_{oil}>BHA>紅辣椒=維生素A>β-胡蘿蔔素>卵磷脂>維生素E>(青辣椒)，其中BHT抗氧化效力特佳！

6. 對所有抗氧化劑而言，在清香油中的效果都大過大豆油。

7. β-胡蘿蔔素的抗氧化效力，乃是抗光氧化作用，而非一般的抗自氧化反應。

8. 對辣椒而言：在暗箱中，去除核黃素(紅辣椒)/葉綠素(青辣椒)的光敏劑效用，不論紅辣椒/青辣椒在油脂中均是相當優良的抗氧化劑；但青辣椒中含大量葉綠素(光敏劑)，其促進光氧化效力，蓋過抗氧化作用，因此一般狀況下，不但沒有抗氧化效果，反而是相當強的助氧化劑，4克萃取濃度之青辣椒對清香油之相對抗氧化活性竟低至-55。

9.紅油(紅辣椒高溫油炸所得),在大豆油中具有驚人的抗氧化效果,其相對抗氧化活性高達76。

10.經GC的分析印證,過氧化物是由18:3、18:2之脂肪酸轉變而來。

八、參考資料

- 1.食用油脂的過氧化價檢驗法,中國國家標準經濟部中央標準局(1983)
- 2.張為憲等:食品化學第四章脂質p.p.72~107,華香園出版社(1996)
- 3.Belitz,H.-D., and Grosch, W., Food Chemistry, Chap.3 Lipids p.p.149~180(1986)
- 4.Saito,H., and Ishihara,K., Antioxidant Activity and Active Sites of Phospholipids as Antioxidants, J.Am..Oil Chem. Soc.74:1531-1536(1997)

評語

本作作品係探討油脂的自氧化過程及抗氧化劑對油脂自氧化反應之影響。對清香油及大豆油油脂中過氧化物含量變化加以測定以瞭解不同環境/容器/抗氧化劑對二種油脂之自氧化反應的影響,對抗氧化反應機制之瞭解亦有所幫助,本件作品之研究方法正確,研究內容尚稱充實。研究結果具有實用參考價值是一很好的作品。

