

- 2 A. R. O'BOYLE et al. Encapsulated Cured - Meat Pigment and its Application in Nitrite - free Ham. Journal of Food Science, 1992, 57, (4): 807 ~ 812.
- 3 F. SHAHIDI, et al. Preparation of the Cooked Cured - Meat Pigment, Dinitrosyl Ferrohemochrome, from Hemin and Nitric Oxide. Journal of Food Science, 1985, 50, 272 ~ 273.
- 4 Zhang Kumsheng. Preparation of the Pigment Included Nitrosyl Ferrohemochrome from Nitric Oxide and Hemoglobin. Food and Fermentation Industries, 1995, 4, 29 ~ 32.

几种抗氧化剂对鱼油的抗氧化效果的研究

方承志 方谓 于兰 广西大学食品工程系 530004

摘 要 用 3 种新型的食品抗氧化剂——植酸钠、茶多酚、特丁基对苯二酚(TBHQ)添加到纯鱼油中, 在 5℃ 和 20℃ 的条件下贮存, 对其过氧化值(POV)和酸价(AV)进行测试和分析, 并比较它们在鱼油中的抗氧化效果。

关键词 鱼油 抗氧化剂 过氧化值 酸价

Abstract In order to prevent oxidation of fish oil and prolong storage life, adding three anti - oxidants —— sodium phytate, polyphenol of tea, TBHQ into refined fish oil under 5 °C and 20°C. Test and analyze the change of POV and AV and get antioxidation effect of three anti - oxidants to fish oil.

Key Words Fish oil Anti oxidant POV AV

近年来, 由于鱼油中, 尤其是海鱼油中的二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA)对人体有良好的保健作用, 因此在食品、医药等领域被广泛应用。但 EPA、DHA 是高度不饱和脂肪酸, 极易被氧化酸败, 生成醛类、酮类和低分子脂肪酸, 产生一种特殊的刺激性臭味和苦味, 影响了鱼油的风味、品质和营养价值, 甚至对人体有害。必须添加抗氧化剂抑制酸败。近年来我国食品添加剂工业发展迅速, 出现了许多新的抗氧化剂。因此, 选出几种具有代表性的抗氧化剂进行研究。

1 实验材料

纯化鱼油(不含抗氧化剂); 抗氧化剂——茶多酚、植酸钠、特丁基对苯二酚(TBHQ)均为食用级和固体状粉末。

2 试样制备

- 2.1 对照组: 不添加任何抗氧化剂的纯化鱼油;
- 2.2 茶多酚组: 将茶多酚用无水乙醇溶解, 按 200ppm 的儿茶素添加到鱼油中, 混合均匀(1ppm = 10^{-6});
- 2.3 植酸钠组: 植酸钠按 200ppm 添加到鱼油中, 混合均匀;
- 2.4 TBHQ 组: TBHQ 按 200ppm 添加到鱼油中, 混合均匀;

3 测试方法

将添加不同抗氧化剂的鱼油分别在 5℃、20℃ 下避光贮存, 按 GB5009.37-85 的方法定期取样测定过氧化值(POV)、酸价(AV)。

4 结果与讨论

4.1 鱼油酸败的机理

油脂酸败可分 3 种类型：一是水解型酸败；二是酮型酸败；三是氧化型酸败^[1]。氧化型酸败是油脂中的不饱和脂肪酸暴露在空气中，发生自动氧化，生成过氧化物而造成的酸败。由于鱼油中的 EPA 和 DHA 均属于高不饱和脂肪酸，极易与自由基结合氧化并生成氢过氧化物，所以鱼油的酸败主要是氧化型酸败。

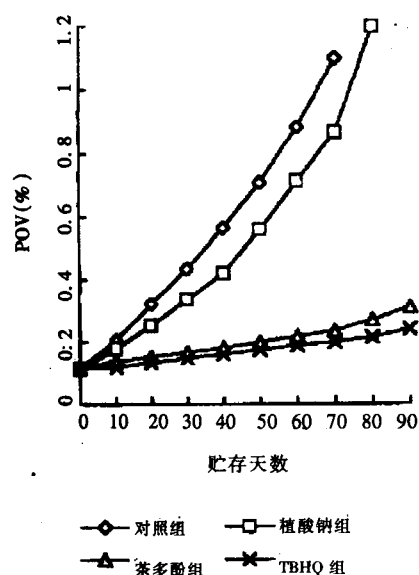


图 1 5°C 下 POV 变化

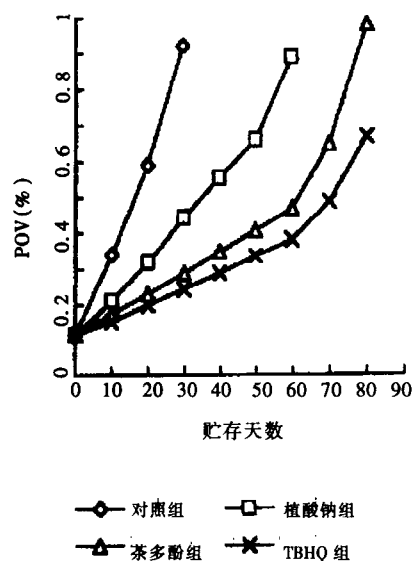


图 1 20°C 下 POV 变化

4.2 抗氧化剂抑制酸败的效果

4.2.1 过氧化值分析

由图 1、2 可知，与对照相比，无论在 5°C 还是 20°C 贮存，植酸钠组的抗氧化效果均不如茶多酚和 TBHQ 组。随着贮存时间的延长，抗氧化差距更为明显。贮存 60 天后，植酸钠组 5°C 和 20°C 的 POV 远远高于茶多酚组和 TBHQ 组。其主要原因可由抗氧化机理分析。

研究表明，抗氧化剂的作用机理是比较复杂的，一种是抗氧化剂发生化学反应，降低食品体系的氧含量；第二是阻止、减弱氧化酶的活性；第三种使氧化过程中的链式反应中断，破坏氧化过程；第四是把有催化作用的重金属离子和引起氧化反应的物质封闭，延长氧化的诱导期和减慢反应速度^[2]。

茶多酚和 TBHQ 是酚类化合物，其抗氧化机理属于第三种，鱼油在自动氧化的过程中产生过氧化物游离基时，茶多酚和 TBHQ 把一个氢原子供给了过氧化游离基，把过氧化物分解，使自动氧化过程中断，从而有效地抑制了鱼油的氧化酸败；植酸钠的抗氧化机理属于第四种，它具有较强的金属螯合作用，但无法破坏鱼油氧化反应，因此抗氧化效果不如茶多酚和 TBHQ 明显。

由图 1、2 的曲线和表 1 中的 POV 数据还可进一步看出，在 5°C 贮存时茶多酚和 TBHQ 组的两条 POV 曲线很接近，其变化始终保持平缓，因此它们的抗氧化效果相差不多。在 20°C 条件下 TBHQ 组的抗氧化效果较为明显地优于茶多酚组，尤其是长时间贮存，茶多酚组和 TBHQ 组的 POV 差值明显拉大，说明茶多酚的氧化速度明显地高于 TBHQ 组。由此可见，室温下长期贮存时，TBHQ 的抗氧化效果优于茶多酚。

4.2.2 酸价分析

过氧化值表示油脂自动氧化初期形成的氢过氧化物的数量。当过氧化值开始明显升高时，就表明了鱼油贮存稳定性的降低，酸败即将发生。但由于氢过氧化物容易分解，所以单

表 1 5℃ 和 20℃ 的过氧化值和酸价的变化

温度	试样	酸价 (mgKOH/g)			过氧化值 (%)		
		20d	50d	70d	20d	50d	70d
5℃	TBHQ	0.212	0.253	0.293	0.133	0.175	0.201
	茶多酚	0.257	0.355	0.428	0.152	0.201	0.236
20℃	TBHQ	0.232	0.296	0.357	0.201	0.338	0.490
	茶多酚	0.298	0.389	0.478	0.232	0.410	0.650

纯用氢过氧化物含量还不能全面地反映鱼油酸败的真实情况, 因此, 还需要把 AV 作为辅助指标来衡量鱼油酸败的程度(表 1)。

由表 1 可知, 无论是在 5℃ 还是 20℃ 贮存, 茶多酚组的 AV 始终高于 TBHQ 组。也就是, 茶多酚组的游离脂肪酸明显高于 TBHQ 组。这表明, 茶多酚组抑制脂肪酸甘油酯水解的效果不如 TBHQ 组。

4.2.3 温度对抗氧化效果的影响

由上图表看出, 鱼油的氧化速度随温度的升高而加快。茶多酚组和 TBHQ 组 5℃ 时 POV 曲线要比 20℃ 时的曲线明显地平缓, 说明 5℃ 时的氧化速度明显地低于 20℃ 时。在贮存 60 天后, 茶多酚组和 TBHQ 组的 20℃ 曲线比 5℃ 明显变陡, 这说明氧化速度进一步加快。所以, 鱼油需要长时间贮存时, 在添加抗氧化剂的同时, 结合低温贮存可获得更佳的效果。

5 结论

在 3 种抗氧化剂中, TBHQ 的抗氧化效果最好。尽管 TBHQ 的抗氧化效果优于茶多酚, 但茶多酚是天然抗氧化剂, 我国的茶资源又丰富, 它的开发利用应是食品工业的发展趋向。

参考文献

- 刘志皋主编. 食品营养学. 北京: 轻工业出版社, 1991, 87~88.
- 黄丽梅, 江小梅编著. 食品化学. 北京: 中国人民大学出版社, 1986, 404.
- 青山念. 鱼油的酸化安定性に対する数種ば酸化防止剤の効果. 油化学(日), 1993, 42(9): 680~684.
- 山中克人. 各种油脂の酸化に対する手延べそうめん(素面)かり単離された Eurotium sp. の酸化防止挙動. 油化学(日), 1995, 44(7): 498~502.
- 小川博史等. 分子形態の異なる不飽和脂肪酸の自動酸化挙動. 油化学(日), 1995, 44(12): 1055~1059.
- Noriko Nocuchi et al. Action of Curcumin as an Antioxidant against Lipid Peroxidation. J. Jpn. Oil Chem. Soc, 1994, 43 (12): 1045~1051.
- E. Shimoni, et al. Antioxidant Properties of Deferoxamine. JAOCS, 1994, 71(6): 641~644.
- Yoshitsugu Kosugi and Naoki Azuma. Synthesis of Triacylglycerol from Polyunsaturated Fatty Acid by Immobilized Lipase. JAOCS, 1994, 71/(12): 1397~1403.
- P. Roozrn, et al. Enzymic and autoxidation of Lipids in low fat foods: model of linoleic acid in emulsified triolein and vegetable oils. food chemistry, 1994(50): 39~43.
- Edwin n. Frankel. Natural and biological antioxidants in foods and biological systems. Their mechanism of action, applications and implications. Lipid Technology. 1995(7): 77~80.
- Branka Katusin-Razem and Dusan Razem. Activity of Antioxidants in Solution and in Irradiated Heterogeneous System. JAOCS, 1994, 71(5): 519~523.
- Parvin M. Yasaei et al. Single Oxygen Oxidation of Lipids Resulting from Photochemical Sensitizers in the Presence of Antioxidants. JAOCS. 1996, 73(9): 1177~1181.
- Jame Giese antioxidants: Tools for Preventing Lipid Oxidation. food thchnology, 1996(11): 73~81.