

文章编号:1000-0615(2001)03-0260-05

日本鲈鱼油在不同条件下的脂质氧化

桑卫国

(宁波大学生命科学与生物工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要:粗制与精制日本鲈鱼油贮藏于以钨丝灯泡为光源或避光条件下,分析了光氧化对鲈鱼油精制前后的氧化稳定性以及丁基羟基茴香醚(BHA)和叔丁基对苯二酚(TBHQ)的抗氧化性,并观察其过氧化值(POV)和硫代巴比妥酸(TBA)值在5℃和40℃下18天内的变化。结果表明,可见光是加速鲈鱼油氧化的重要促进因素,抗氧化剂能明显延缓其氧化,其中TBHQ比BHA效果更好,其氧化速率的顺序:光照>光照+BHA>避光>光照+TBHQ>避光+BHA>避光+TBHQ;精制鲈鱼油的POV和TBA值较粗制鲈鱼油高;高温贮藏的精制鲈鱼油只在光照条件下氧化速度加快。

关键词:鲈鱼油;脂质氧化;过氧化值;硫代巴比妥酸值

中图分类号:S984.1+2 **文献标识码:**A

Lipid oxidation of mackerel oil under different conditions

SANG Wei-guo

(Faculty of Life Science & Biotechnology, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Samples were stored in the artificial light or in the dark to assess the effects of photooxidative stress on stability of crude and refined mackerel (*Pneumatophorus japonicus*) oils and antioxidant activity of butylated hydroxyanisole (BHA) and tert-butylhydroquinone (TBHQ). The changes of peroxide value (POV) and thiobarbituric acid (TBA) value were monitored during 18 days at 5℃ and 40℃. The results showed that the exposure in visible light played a critical role in the acceleration of mackerel oil oxidation. The addition of antioxidants showed a significant effect on retarding the oxidation in which TBHQ was more effective than BHA. The oxidation rate of the oil samples was in a decreasing order: control in the light > control + BHA in the light > control in the dark > control + TBHQ in the light > control + BHA in the dark > control + TBHQ in the dark. Higher POV and TBA values were observed in the refined oil samples than those in the crude oil samples. Increasing the storage temperature would only accelerate the oxidation of the refined samples under the light.

Key words: mackerel oil; lipid oxidation; peroxide value; thiobarbituric acid value

长期以来,海鱼及其产品被视为有益于心脑血管的食品,这归功于海鱼中富含 $\omega-3$ 高不饱和脂肪酸,特别是二十二碳六烯酸(DHA),随着人们对这些高不饱和脂肪酸的营养价值的日益重视,科学家们也逐步加强了对鱼油进行抗氧化防异味的研究^[1]。光对油脂及含油脂产品的负面作用已久为人们所知^[2]。由光照射所引发活性含氧游离基团,如羟基自由基,臭氧分子和过氧化氢阴离子等,均能导致食

收稿日期:2001-03-08

资助项目:浙江省教育厅项目(20000513)

作者简介:桑卫国(1955-),男,浙江宁波人,主要从事水产品加工与贮藏研究。Tel:0574-87600549, E-mail: sangweiguo@163.net

品产生异味,丧失营养价值甚至产生有毒有害成分^[3, 4]。光诱导所产生的反应直接与光源、光波长、光照强度、光照时间和贮存温度及容器材料特性有关^[2]。以前的研究显示,油脂的自动氧化主要是由于紫外光射线的缘故^[5, 6]。Hansen 和 Skibsted 报道了油脂过氧化氢酶的产生是由光子所激化,但紫外线比可见光更为有害^[7]。Li 和 Min 研究了维生素 D₂ 在光照与非光照条件下的氧化现象,发现光诱导的氧化作用是与温度有关^[8]。采用抗氧化剂是防止脂肪氧化,保持食品品质的重要手段。人工合成的多酚类抗氧化剂,如 BHA,由于其良好的抗氧化性能,常添加到油脂及海产品中来抑制产品在贮藏和加工中的脂质氧化^[9, 10, 11]。然而对鱼油产品在零售与贮藏中添加抗氧化剂条件下脂质氧化的研究很少见诸报道。

日本鲐(*Pneumatophorus japonicus*)是目前我国沿海各鱼品企业生产鱼粉和鱼油的主要原料之一。本研究的目的,一是要证明可见光对油脂氧化的催化作用;二是找出其他因子,如抗氧化剂、温度等对防止此类氧化的作用。

1 材料与方法

1.1 样品制备

粗制鲐鱼油和精制鲐鱼油均来自宁波鱼品加工厂。在试验开始之前,抗氧化剂 BHA 和 TBHQ (添加量均为 200mg·kg⁻¹)直接添加到鲐鱼油样品中。不添加抗氧化剂的鲐鱼油样品为对照组。

1.2 氧化试验

每支含有 10g 鲐鱼油样品的玻璃试管置于装有 200 瓦白炽灯泡的方型箱的中间,光照强度为 4 000 Lux。方型箱内壁镶有镜面以保证光照均匀。根据试验设定的温度,方型箱置于冰箱或培养箱中。试验温度设置在 5℃ 和 40℃ 来模拟冬天和夏天的环境。本试验共分二套样品:一套在光照中进行;另一套在黑暗中进行。每三天测量 POV 和 TBA 值,直至 18d。

1.3 试剂

所用试剂均为分析纯。

1.4 分析方法

POV 根据 AOAC 法^[12]测量;TBA 值根据 Yu 和 Sinnhuber 方法^[13]测量。POV 的单位为 meq·kg⁻¹;TBA 值的单位为 mgMA·kg⁻¹。

1.5 数据分析

采用线性模型对二次重复的数据进行方差分析,显著性定为 5%。

2 结果与讨论

图 1 和图 2 分别显示了粗制鲐鱼油和精制鲐鱼油在 5℃ 和 40℃ 时 POV 的变化。无论在 5℃ 和 40℃,过氧化值随着贮存时间的延长而增大。在贮存 6 天后,光照样品的过氧化值明显地高于非光照样品。添加抗氧化剂能显著地减慢过氧化值的上升,其中 TBHQ 在光照和非光照条件下均比 BHA 有更强的抗氧化性。与粗制鲐鱼油样品比较,精制鲐鱼油样品含有较高的过氧化物。这种现象在光照三天后的精制鲐鱼油的对照组中最为明显。

贮存温度对粗制鲐鱼油样品的氧化作用不明显(图 1),但对光照下的精制鲐鱼油样品却有明显的催化作用。显然在高温(40℃)下产生的过氧化物比在低温(5℃)下要多(图 2)。当贮存时间延长时,其差异也愈加明显。

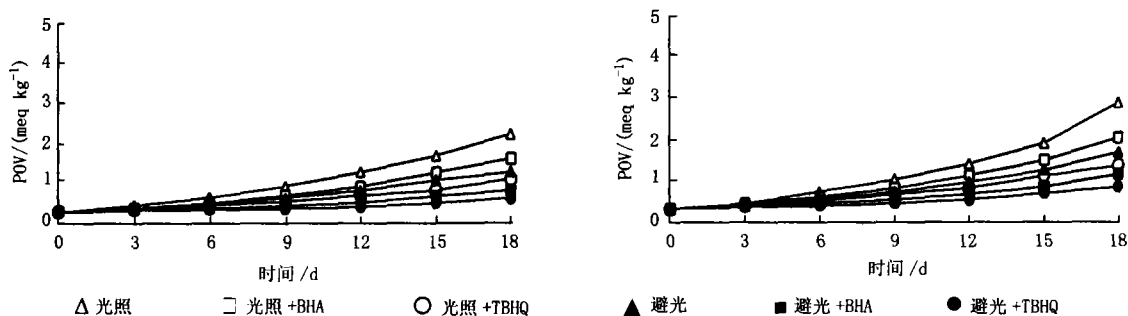


图1 粗制日本鲈鱼油 5℃(左图)和 40℃(右图)氧化时的 POV

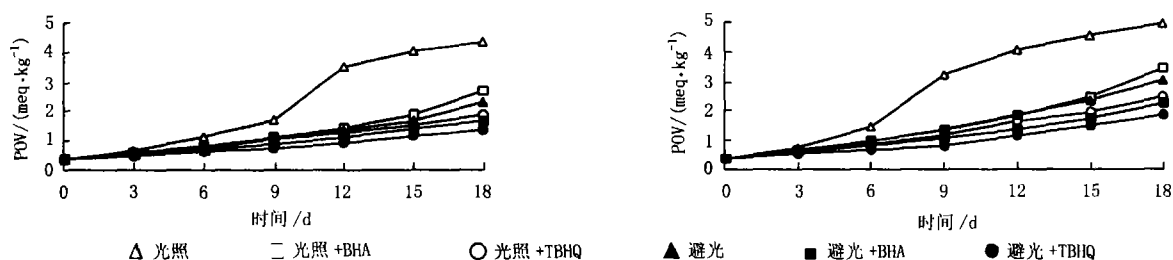
Fig.1 POV of crude *P. japonicus* oil during oxidation at 5℃(L) and 40℃(R)

图2 精制日本鲈鱼油 5℃(左图)和 40℃(右图)氧化时的 POV

Fig.2 POV of refined *P. japonicus* oil during oxidation at 5℃(L) and 40℃(R)

图3和图4分别显示了粗制鲈鱼油和精制鲈鱼油在5℃和40℃时TBA值的变化。从中可以发现，TBA值有着与POV同样的变化趋势曲线。这是因为不饱和脂肪酸的氧化导致过氧化物的产生，然后过氧化物降解为羟基化合物。虽然所有样品的TBA值随着贮存时间延长而增长，但是光照条件下的样品在9天之后有较高的TBA值。与对照组比较，添加抗氧化剂的样品明显地减低了TBA值。无论在光照和非光照的样品中，TBHQ有更好的抗氧化效果。不同的贮藏温度对粗制鲈鱼油样品无明显的影响，但高温能促使光照下的精制鲈鱼油样品快速产生与TBA相关的产物。

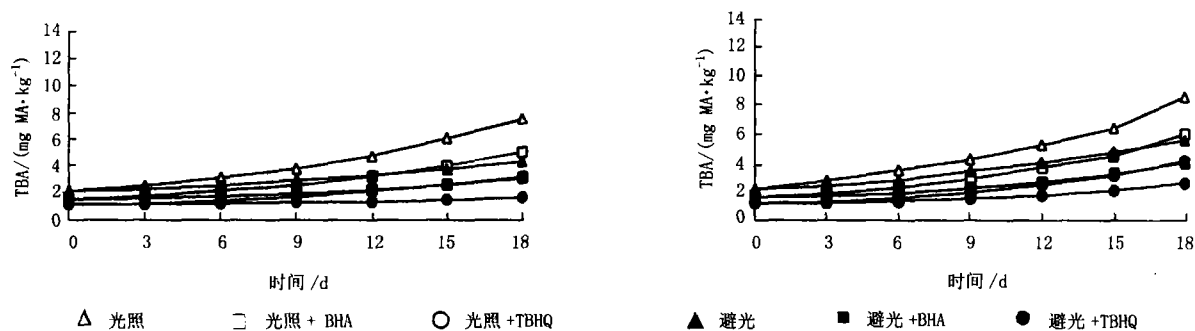


图3 粗制日本鲈鱼油 5℃(左图)和 40℃(右图)氧化时的 TBA 值

Fig.3 TBA value of crude *P. japonicus* oil during oxidation at 5℃(L) and 40℃(R)

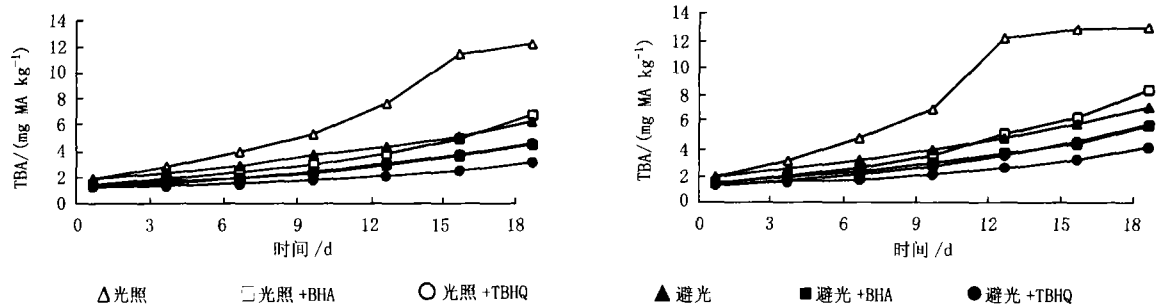


图4 精制日本鲈鱼油 5℃(左图)和 40℃(右图)氧化时的 TBA 值
Fig.4 TBA value of refined *P. japonicus* oil during oxidation at 5℃ (L) and 40℃ (R)

试验结果清楚地表明:即使含有抗氧化剂,光照显著地加速了鲈鱼油样品的氧化。同样的结果也为其他研究者所发现。Burkow 等^[14]发现单种抗氧化剂不能有效地抑制鱼油的氧化。BHA 和 BHT 由于缺乏拦截氧离子单体的能力,所以对抑制光诱导的氧化过程效果不大^[15-17]。从图 1 到图 4 可知, TBHQ 比 BHA 有更好的抗氧化作用。这结果与 Regitano-dArce 和 Vieira^[18]的研究相符合。他们发现 TBHQ 的抗氧化性能优于其它人工合成的抗氧化剂。Kaitaranta^[19]的研究也进一步证明了 TBHQ 有良好的稳定鱼油的作用。

与粗制鲈鱼油样品相比较,精制鲈鱼油样品有更高的 POV 和 TBA 值,并且在光照、高温下更为明显。这可能是由于鲈鱼油在精炼过程中原来存在于粗油中的天然抗氧化剂被除去的缘故。一些研究显示鱼肉内存在一些功能与 BHA 相似的多酚类抗氧化物质^[20]。Stansby^[21]也报道大多数鱼肉中含有天然抗氧化剂,最常见的为胡萝卜素。经精炼加工后此类物质明显减少^[7]。Solinas 和 Cichelli^[22]也发现精炼加工引起天然抗氧化剂的丧失。这种天然抗氧化物质的丧失就导致了精炼鱼油样品在较高温度下对光氧化更为敏感,因为胡萝卜素是一种良好的氧单体的拦截者^[23]。

3 结论

避光、添加抗氧化剂和低温贮存是三种减少鲈鱼油氧化以保持其品质的有效途径。采用二种或二种以上的途径可以取得更好的效果。由于精制鲈鱼油对光和温度更为敏感,所以需要更加引起重视。

参考文献:

- [1] Hamilton R J, Kalu C, McNeill G P, et al. Effects of tocopherols, ascorbyl pantoate and lecithin on autooxidation of fish oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 1998, 75: 813-822.
- [2] Bekbölet M. Light effects on food[J]. J Food Protect, 1990, 53: 430-440.
- [3] Hsieh R, Kinsella J. Oxidation of polyunsaturated fatty acids: mechanisms, products and inhibition with emphasis on fish[J]. Adv Food Nutri. Res, 1989, 33: 233-341.
- [4] Korycka-Dahl M, Richardson T. Activated oxygen species and oxidation of food constituents[J]. CRC Crit Rev Food Sci Nutri, 1978, 10: 209-241.
- [5] Du C T, Armstrong J G. Light-induced oxidation in milk fat[J]. Can Inst Food Sci Technol J, 1970, 3: 167-170.
- [6] Koo J H, Kim D H. Effect of sunlight and incandescent fluorescent and ultraviolet light on the oxidation of edible soybean oil[J]. Korean J Food Sci Technol, 1971, 3: 178-184.
- [7] Hansen E, Skibsted L H. Light-induced oxidative changes in a model dairy spread, wavelength dependence of quantum yields[J]. J Agric Food Chem, 2000, 48: 3090-3094.
- [8] Li T L, Min D B. Stability and photochemistry of vitamin D₂ in model system[J]. J Food Sci, 1998, 63: 413-417.
- [9] Boyd L C, Green D P, Giesbrecht F B, et al. Inhibition of oxidative rancidity in frozen cooked fish flakes by tert-butylhydroquinone and rosemary extract[J]. J Sci Food Agric, 1993, 61: 87-93.
- [10] Sherwin E R. Oxidation and antioxidants in fat and oil processing[J]. J Am Oil Chem Soc, 1978, 55: 809-814.

- [11] Wanasundara U N, Shahidi F. Canola extract as an alternative natural antioxidant for canola oil[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1994, 71: 817 - 822.
- [12] Association of Official Analytical Chemists(AOAC). *Official Methods of Analysis*(14th ed) [M]. Arlington: AOAC Inc press, 1984, 517.
- [13] Yu T C, Sinnhuber R O. An improved 2-thiobarbituric acid (TBA) procedure for the measurement of autoxidant in fish oil[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1967, 44: 256 - 258.
- [14] Burkow I C, Vikersveen L, Saarem K. Chemiluminescence as a method for oxidative rancidity assessment in autoxidized marine oils[J]. *Ibid*, 1995, 72: 554 - 557.
- [15] Carlsson D J, Suprunchuk T, Siles D M. Photooxidation of unsaturated oils: Effects of singlet oxygen quenchers[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1976, 53: 656 - 660.
- [16] Chan H S. Photosensitized oxidation of unsaturated fatty acid methyl esters: The identification of different pathways[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1977, 54: 100 - 104.
- [17] Clements A H, Van D E, Frost D J, et al. Participation of single oxygen in photosensitized oxidation of 1,4-dienoic systems and photooxidation of soybean oil[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1973, 50: 325 - 330.
- [18] Regitano-dArce M A B, Vieira T M F S. Storability of brazil nut (*Bertholletia excelsa*) crude oil[A]. *Proceedings of the World Conference on Oilseed and Edible Oils Processing*[M]. IL: AOCS Press, 1996, 174 - 176.
- [19] Kaitaranta J K. Control of lipid oxidation in fish oil with various antioxidative compounds[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1992, 69: 810 - 813.
- [20] Ramanathan L, Das N P. Studies on the control of lipid oxidation in ground fish by some polyphenolic natural products[J]. *J Agric Food Chem*, 1992, 40: 17 - 21.
- [21] Stansby M E. *Deterioration in Fish Oils in Nutrition*[M]. New York: AVI book press, 1990, 120 - 139.
- [22] Solinas M, Cichelli A. GLC and HPLC quantitation of phenolic compounds in olive oil: the possible role of tyeosol in assessing virgin olive oil amount in mixture with refined oils[J]. *Riv Ital Soc Aliment*, 1982, 11: 4 - 12.
- [23] King J M, Min D B. Riboflavin photosensitized singlet oxygen oxidation of vitamin D[J]. *J Food Sci*, 1998, 63: 31 - 34.