

研究简报

化学发光法评估鱼油的氧化

ESTIMATION OF OXIDATIVE DETERIORATION IN FISH OILS BY CHEMILUMINESCENCE

刘庆慧

(中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071)

LIU Qing-Hui

(Yellow Sea Fisheries Research Institute, CAFS, Qingdao 266071)

Jan Pettersen

(Norwegian Herring oil and Meal Industry Research Institute, Norway, Bergen N-5033)

关键词 鱼油, 化学发光法, 氧化酸败, 评估

KEYWORDS Fish oil, Chemiluminescence, Oxidative rancidity, Estimation

鱼油因富含长链多不饱和脂肪酸而具有重要的医药特性,但鱼油中含有的多不饱和脂肪酸易氧化酸败,因而对脂质氧化的评定显得特别重要。其评估方法有多种,现有的感官评定是常用评估鱼油质量的方法,但该方法耗时,且其结果与受训者的熟练程度有关;化学法包括测定过氧化值(POV)、硫代巴比酸值(TBA)和羟值(Ansidine-Value)以及液相色谱法和极谱法,而化学发光法则是一种快速而简便的方法。Campbell[1988]和Robards等[1988]曾报道脂质氧化产生化学发光,因此可通过测定化学发光强度以检测脂质的氧化程度。该方法已用于测定豆油、方便面、奶粉[Usuki等1979]和菜籽油等[Timms和Roupas 1982]。Pettersen[1994]曾报导以次氯酸钠和鲁米诺敏感的化学发光法测定鱼油质量与感官评定具有良好的线性关系。本文主要测定不同条件下几种鱼油的化学发光强度,研究抗氧化剂对化学发光强度测定的影响,以化学发光法评估鱼油的氧化。

1 材料与方 法

1.1 材 料

毛鳞鱼(*Mallotus villosus*)鱼油、鲈鱼(*Scomber australasicus*)鱼油、步丁鱼(*Brevoortia tyrannus*)鱼油和鲱鱼(Herring)鱼油。

1.2 试 剂

鲁米诺试剂:鲁米诺溶于磷酸盐缓冲液中(pH为7.4),配成1 mM溶液。特丁基醇溶液:特丁基醇与蒸馏水1:1混合。次氯酸钠溶液(10%)。

1.3 方法

化学发光强度测定(CL):采用鲁米诺测量计(Luminometer, LKB 1251, Wallac. OY, Turku, Finland)取鱼油 50 mL,加入 800 μm 特丁基醇和 10 μm 鲁米诺试剂,快速混匀,放入测量管腔中,由测量计联结的加液器加入 3 滴次氯酸钠溶液,测定时在管腔中充氮,测量计自动记录化学发光强度值。

鱼油氧化诱导:采用 Rancimat (Rancimat 617), 80 $^{\circ}\text{C}$, 通气 16 L/h。

脂肪酸分析:采用气相色谱法,柱长 25 米以上,载气为氮气,内标($\text{C}_{23:0}$)购自 Supell. Co.。

氧吸收率的测定:室温下将鱼油置封口的 Erlen-Meyer 烧瓶中,由计量计测定瓶内鱼油吸氧率。

2 结果

2.1 几种鱼油脂肪酸组成

几种试验用鱼油的脂肪酸组成列于表 1。 $\text{C}_{14:0}$ 、 $\text{C}_{16:0}$ 、 $\text{C}_{16:1}$ 、 $\text{C}_{18:1}$ 、 $\text{C}_{20:1}$ 、 $\text{C}_{22:1}$ 、 $\text{C}_{20:5\omega 3}$ 、 $\text{C}_{22:6\omega 3}$ 为毛鳞鱼鱼油、鲑鱼鱼油和鲱鱼鱼油的主要成分,而步丁鱼鱼油的 $\text{C}_{21:1}$ 、 $\text{C}_{22:1}$ 含量略低,分别为 1.42% 和 1.43%,而其 $\text{C}_{20:5\omega 3}$ 含量较高为 13.87%,高于 $\text{C}_{22:6}$ 的含量(8.45%)。毛鳞鱼鱼油、鲱鱼鱼油、鲑鱼鱼油、步丁鱼鱼油 $\omega 3$ 系列脂肪酸分别为 11.3%、14.3%、21.0% 和 27.6%。饱和脂肪酸系列含量分别为 17.52%、21.2%、24.12% 和 31.15%,单不饱和脂肪酸系列含量分别为 62.46%、52.9%、40.04% 和 26.26%。

表 1 几种鱼油的脂肪酸组成

Table 1 The component of fatty acids in fish oils

组成	毛鳞鱼油	步丁鱼油	鲑鱼油	鲱鱼油	组成	毛鳞鱼油	步丁鱼油	鲑鱼油	鲱鱼油
$\text{C}_{14:0}$	6.51	9.14	8.86	8.50	$\text{C}_{16:0}$	10.20	21.25	15.02	11.9
$\text{C}_{18:0}$	0.81	0.76	0.24	0.80	$\text{C}_{16:1}$	9.44	10.23	4.90	4.10
$\text{C}_{18:1}$	12.75	12.52	12.69	11.90	$\text{C}_{20:1}$	21.56	1.42	8.12	14.30
$\text{C}_{22:1}$	17.96	1.43	14.08	21.50	$\text{C}_{24:1}$	0.75	0.88	0.25	1.10
$\text{C}_{18:2}$	1.35	0.10	0.34	1.00	$\text{C}_{18:3\omega 6}$	0.27	0.37	0.23	0
$\text{C}_{18:3\omega 3}$	0.56	0.74	1.06	0.90	$\text{C}_{18:4\omega 3}$	1.82	2.56	3.50	2.40
$\text{C}_{20:5\omega 3}$	5.54	13.87	5.80	5.20	$\text{C}_{22:5\omega 3}$	0.39	2.05	1.02	0.50
$\text{C}_{22:6\omega 3}$	2.99	8.45	9.62	5.30	Σ 饱和	17.52	31.15	24.12	21.20
Σ 单不饱和	62.46	26.26	40.04	52.90	$\Sigma\omega 3$ 多不饱和	11.30	27.67	21.00	14.30

2.2 温度对鱼油化学发光强度的影响

将毛鳞鱼鱼油、鲑鱼鱼油、步丁鱼鱼油分别在 49、78 和 90 $^{\circ}\text{C}$ 进行氧化诱导,测定化学发光强度随时间的变化(图 1、图 2 和图 3)。由图中可见随温度升高,鱼油的化学发光强度增大,而且温度越高,化学发光强度值升高越快。鱼油的初始 CL_0 值对氧化诱导后的 CL 值有明显影响。

2.3 化学发光强度与鱼油的氧化

鱼油氧化最直观的表现是体系中氧的减少,氧吸收的越多表明鱼油氧化越剧烈,产生的氧化物越多。图 4 列出的鱼油吸氧率与化学发光强度的关系曲线,表明随鱼油氧化的进行,CL 值明显增大,两者呈正相关。

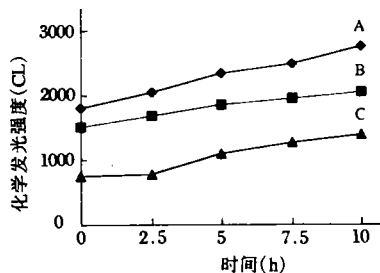


图1 鱼油化学发光强度及变化(49℃)

Fig.1 Changes in chemiluminescence of fish oils during incubation at 49℃

A: 毛鳞鱼油; B: 鲑鱼油; C: 步丁鱼油

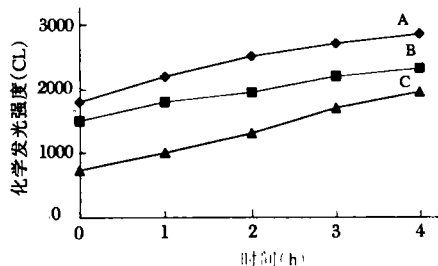


图2 鱼油化学发光强度及变化(78℃)

Fig.2 Changes in chemiluminescence of fish oils during incubation at 78℃

A: 毛鳞鱼油; B: 鲑鱼油; C: 步丁鱼油

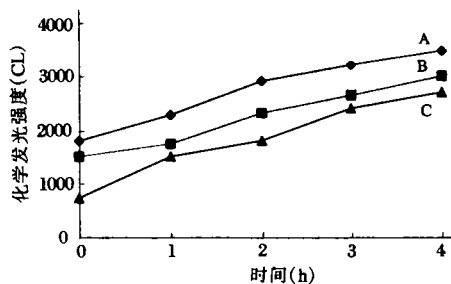


图3 鱼油化学发光强度及变化(90℃)

Fig.3 Changes in chemiluminescence of fish oils during incubation at 90℃

A: 毛鳞鱼油; B: 鲑鱼油; C: 步丁鱼油

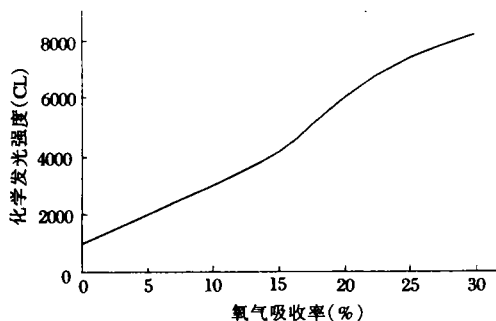


图4 鱼油化学发光强度与吸氧之间的关系(常温)

Fig.4 Correlation between chemiluminescence and absorption rate of oxygen in fish oil

2.4 抗氧化剂对化学发光强度的影响

EDTA、 β -胡萝卜素、胱氨酸和各种抗氧化剂如 α -V_E、 δ -V_E、BHA 等可影响化学发光强度的测定 [Matthaus 等 1994]。图 5 列出鱼油中常用的抗氧化剂 α -V_E 对化学发光强度的影响, 由图中可见, 抗氧化剂浓度愈低, 对化学发光强度测定影响愈小。

2.5 化学发光强度与鱼油货架期的关系

将化学发光强度值不同的鲑鱼油置氧化诱导器中(80℃), 测定其货架期(Shelf-life), 结果见图 6。Pettersen [1994] 的研究表明, 鱼油的化学发光强度与感官评定具有良好的线性关系($r = -0.72$), 而图 6 的结果也说明 CL 值增加时, 货架期降低, 即货架期与 CL 值呈负相关。

3 讨论

化学发光强度不仅与脂肪酸的一级氧化产物有关, 而且与其它氧化成分包括二级氧化产物有关 [Coxon 1987]。并且鱼油的氧化变味主要与二级氧化产物有关 [Rossel 1986]。本实验结果表明, 鱼油中含有的高度不饱和脂肪酸越多, 其化学发光强度受温度影响越大。鱼油的化学发光强度与温度呈正相关, 随鱼油种类不同而变化, 并随氧化时间而增加, 这种化学发光的时间效应曾在豆油实验中报导过 [Neeman 和 Joseph 1985], 说

明鱼油的化学发光与鱼油的氧化酸败密切相关。图6的结果也进一步证实了化学发光强度与鱼油货架期的相关性,因此测定鱼油的化学发光强度可提供一个快速而简便的评估鱼油氧化酸败的方法,而且对预测鱼油的货架期也十分有效。

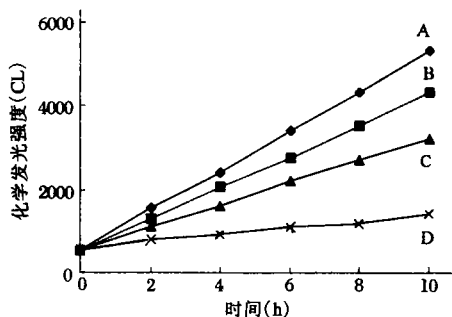


图5 不同浓度的 α 维生素E对化学发光强度的影响变化(80℃)

Fig.5 The effect of different concentrations of α -tocopherol on CL(80℃)

A:未添加;B: 0.5×10^{-3} ;C: 1×10^{-3} ;D: 2×10^{-3}

另外,鱼油中添加抗氧化剂可影响化学发光强度,其原因是抗氧化剂可减缓鱼油的氧化并使氧化物基团稳定,从而使化学发光强度降低[Miyazawa等1991]。实验表明在低浓度下 α -V_E对化学发光强度的影响较低。Matthaus[1994]研究了不同抗氧化剂对脂质化学发光强度的影响,发现抗氧化剂对化学发光强度的影响取决于其性质、浓度。抗氧化剂浓度愈低,对脂质化学发光强度的影响愈低。

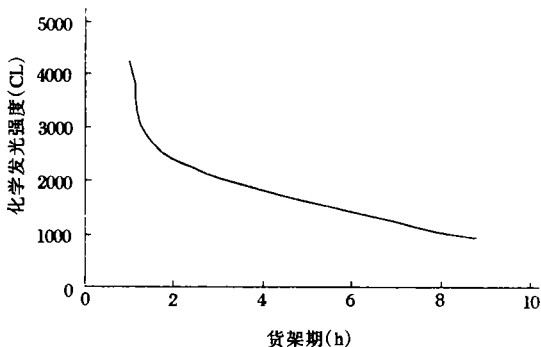


图6 化学发光强度与货架期的关系(80℃)

Fig.6 Correlation between chemiluminescence and shelf life(80℃)

参 考 文 献

- Campbell A K. 1988. Chemiluminescence-principles and applications in biology and medicine. Ellis Horwood series in Biomedicine, VCH. Chichester, UK; Ellis horwood Ltd.
- Coxon D T, Rigby N M, Chan H W-S, et al. 1987. The occurrence of hydrogen peroxide in edible oils. Chemical and microbiological consequences. *J Sci Food Agric*, 40:367 ~ 379.
- Matthaus B, Wiezorek C, Eichner K. 1994. Fast chemiluminescence method for detection of oxidized lipids. *J Fat Sci Technol*, 96(3):95 ~ 99.
- Miyazawa K, Fujimoto K, Kaneda T. 1991. Tocopherol and fluorescence levels in deep-frying oil and their measurement for oil assessment. *J Aocs*, 68:163 ~ 166.
- Neeman I, Joseph D. 1985. Induced chemiluminescence of oxidized fatty acids and oils. *Lipids*, 20:729 ~ 734.
- Pettersen J. 1994. Chemiluminescence of fish oils and its flavour quality. *J Sci Food Agric*, 65:307 ~ 313.
- Robards K, Kerr A F, Patsalides E. 1988. Rancidity and its measurement in edible oils and snack foods-A review. *Analyst*, 113:223 ~ 224.
- Rossell R B. 1986. Classical analysis of oils and fats. In: Hamilton R J, Rossell R B, ed. *Analysis of oils and fats*. London, UK; Elsevier Applied Science Publishers. 1 ~ 90.
- Timms R E, Roupas P. 1982. The application of chemiluminescence to the study of the oxidation of oils fats. *Lebensm wiss Technol*, 15:372 ~ 377.
- Usuki R, Kaneda T, Yamagishi A, et al. 1979. Estimation of oxidative deterioration of oils and foods by measurement of ultraweak chemiluminescence. *J Food Sci*, 44:1573 ~ 1576.