

文章编号: 1000- 0615(2000)03- 0271- 04

鱼油在不同体系中的氧化稳定性

李兆杰, 薛长湖, 林 洪, 郭恩辰, 王洪军
(青岛海洋大学水产学院, 山东 青岛 266003)

摘要: 以过氧化值(POV)、共轭二烯型氢过氧化物含量和脂肪酸相对含量的变化为指标研究了鱼油在不同体系中的氧化稳定性。结果表明: 在贮藏过程中以 N_2 保护的鱼油氧化稳定性最高, 而暴露于空气中的鱼油的氧化稳定性最差。将鱼油分散于水中形成 O/W 型的乳化体系能提高鱼油的氧化稳定性。在三种体系中高不饱和脂肪酸的含量均比低不饱和脂肪酸下降的更快。隔绝 O_2 是防止鱼油氧化的重要措施。

关键词: 鱼油; 氧化稳定性; 过氧化值; 共轭二烯型氢过氧化物

中图分类号: S986; TS254 文献标识码: A

The oxidative stability of fish oil in different systems

LI Zhao jie, XUE Chang-hu, LIN Hong, GUO En-chen, WANG Hong-jun
(Fisheries College, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003, China)

Abstract: The oxidative stability of fish oil in different systems was studied by using peroxide value (POV), conjugated diene hydroperoxide content and fatty acids content as indexes. The results show that fish oil is most stable under the protection of N_2 and most unstable when exposed in the air during storage. If fish oil was dispersed in water to form an O/W emulsion system, its oxidative stability would be improved. In conclusion, if the oil system is secluded from O_2 , it might be one of the best ways to increase the oxidative stability of fish oil.

Key words: fish oil; oxidative stability; peroxide value; conjugated diene hydroperoxides

鱼油中富含 ω -3 系列的多烯脂肪酸(PUFA), 其中二十碳五烯酸(EPA) 和二十二碳六烯酸(DHA) 是其特征性脂肪酸。已有多篇文献^[1-3] 对鱼油中 PUFA 的生理活性作了综述。在国外, 富含 PUFA 的鱼油制品已作为药品和保健品广泛应用。目前, 在我国鱼油产品以保健品居多, 如脑黄金、忘不了、多烯康丸等纯油制剂和添加鱼油的各种蛋白饮料。但是鱼油中的 PUFA 极易氧化, 生成许多对人体有害物质^[4]。研究鱼油的氧化与抗氧化成为鱼油制剂生产和贮藏中的一个重要课题。对单一脂肪酸的氧化机理及氧化产物已进行了大量的研究^[5-9]。本文对鱼油在不同体系中的氧化稳定性进行了研究, 同时与花生油作了对比。以期对鱼油制剂的生产、储藏以及鱼油制剂标准的制定提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料及处理

鱼油购自青岛鱼肝油厂。将鱼油经硅胶柱层析, 用乙醚/正己烷(10:90, v/v) 洗脱出甘油三酯(TG), 其 POV 为 5.0。花生油为精炼食用花生油, 购自市场。

收稿日期: 1999-03-16

基金项目: 农业部“九五”攻关项目(95-B-9-08-05)

作者简介: 李兆杰(1970-) 男, 工程师, E-mail: xuech@oqud.edu.cn

1.2 POV 测定

用 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (2:1) 提取乳化体系中的鱼油, 然后按 Takagi 等^[10] 法测 POV。

1.3 共轭二烯型氢过氧化物含量的测定

取一定量的鱼油溶于 10mL 环己烷中, 用 751 型紫外分光光度计测定溶液在 234nm 下的吸光值。以 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (2:1) 提取乳化体系中的鱼油, 然后在同样条件下测定吸光值。按共轭二烯型氢过氧化物的摩尔消光系数为 26 000^[11] 计算其含量 ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 鱼油)。

1.4 脂肪酸相对含量的测定

按前田法测定^[12]。取约 50mg 鱼油以 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{OH}$ 溶液皂化后, 再用 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{HCl}/\text{CH}_3\text{OH}$ 溶液甲酯化; 以 2 mL 石油醚提取甲酯, 取石油醚溶液 1 μL 进行气相色谱分析, 计算其相对含量。

1.5 实验体系的制备

乳化体系: 以吐温-20 为乳化剂, 制备鱼油的乳化体系。取 10g 鱼油, 加 1g 吐温-20, 混匀, 然后加水 100mL, 以超声波粉碎机 (CPS-1A 型, 上海超声波仪器厂) 乳化 5min。用此方法得到的 O/W 型乳化体系在实验条件下能长时间保持稳定, 不分层。

N_2 保护的纯油体系: 取 1mL 鱼油放入容积为 3mL 的小瓶中, 用 N_2 吹 2min, 立即拧紧衬有密封垫的瓶盖。

暴露于空气中的纯油体系: 取 10g 鱼油放入容积为 30mL 的小烧杯 (直径 3cm) 中, 敞口。

1.6 贮藏条件

将处于三种不同体系的鱼油在 37℃ 条件下暗处放置。

2 结果与讨论

2.1 POV 与共轭二烯型氢过氧化物含量的变化

从图 1 可以看出, 鱼油在不同体系中的氧化稳定性不同。在实验条件下, 鱼油暴露于空气中时 POV 上升最快, 氧化稳定性最小; 用 N_2 保护的鱼油 POV 上升最慢, 氧化稳定性最大。将鱼油分散于水中形成 O/W 型的乳化体系时能提高鱼油的氧化稳定性。当鱼油暴露于空气中时其氧化过程明显分成两个阶段, 即引发期和传递期。经过约 8 天的引发期后进入传递期, 氧化速度大大加快。在氧化过程的初期, 鱼油在乳化体系中的氧化速度较快, 但随时间的延长没有出现氧化速度明显加快的传递期。Cho 等^[7] 和 Miyashta 等^[9] 分别研究了单一脂肪酸 (PFA) 在纯油体系和乳化体系中的氧化稳定性。发现在纯油体系中不饱和程度高的氧化稳定性小, 而在乳化体系中则呈相反的趋势。Miyashita 等^[13] 又研究了混合脂肪酸 (MFA) 在两种体系中的稳定性。发现来源于沙丁鱼油的 MFA 在乳化体系中的氧化稳定性大于纯油中的稳定性, 且随高不饱和脂肪酸含量的增加, 体系的氧化稳定性增加。但是不论将 MFA 置于纯油体系中还是乳化体系中, 不饱和程度高的脂肪酸均表现出了较低的氧化稳定性。并且在氧化的初期高不饱和脂肪酸在乳化体系中比在纯油体系中氧化的更快。这与我们的结论是一致的。产生这种现象的原因可能是 (1) O/W 型的乳化体系阻止了 O_2 的进入。形成 O/W 型的乳化体系后, 外被乳化剂膜的脂肪酸微粒均匀地分散在极性很强的水相中, 使非极性的 O_2 不易从空气中进入脂肪酸微粒; (2) 乳化剂和脂肪酸形成微粒后改变了脂肪酸的结构, 使高不饱和脂肪酸更易氧化。由于高不饱和脂肪酸中双键的数目多, 平均每个脂肪酸分子吸收的 O_2 也多, 仅需极少的高不饱和脂肪酸分子即可除去脂肪酸微

粒内的O₂, 对整个体系起抗氧化作用, 从而使整个体系的氧化稳定性增加。

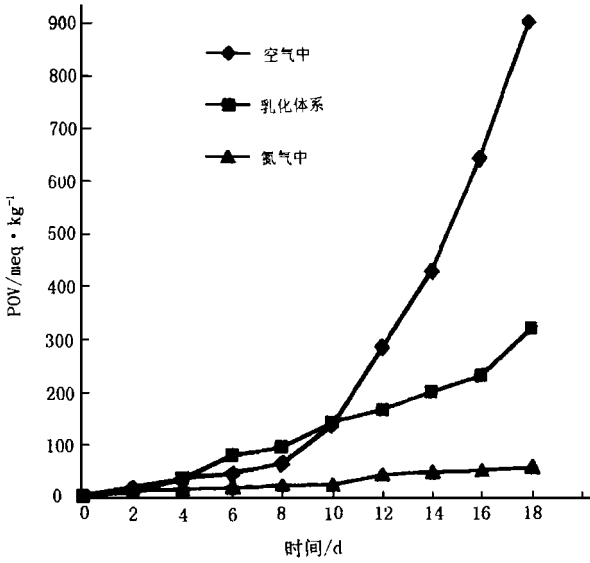


图1 鱼油在不同体系中 POV 的变化

Fig.1 Changes in POV of fish oil in different systems

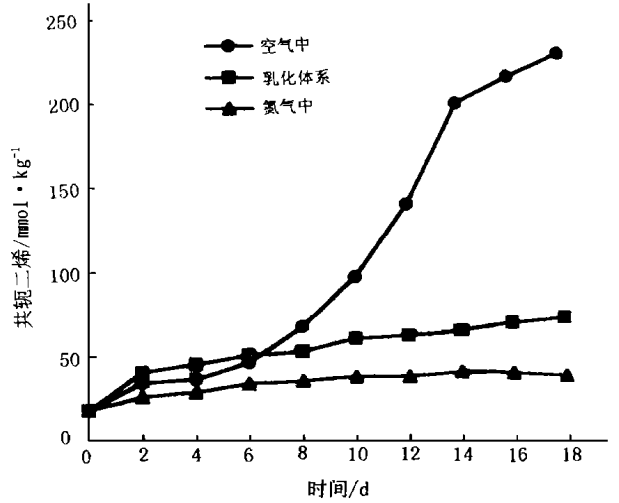


图2 鱼油在不同体系中共轭二烯型氢过氧化物含量的变化

Fig.2 Changes of conjugated diene hydroperoxides of fish oil in different systems

多烯脂肪酸中的烯丙基结构受到氧的进攻形成自由基后发生双键重排形成共轭二烯型氢过氧化物自由基^[6]。从图2中可以看出, 以共轭二烯型氢过氧化物含量的变化表示鱼油在不同体系中在氧化稳定性与POV的变化所反应的鱼油的氧化稳定性是一致的。

表1表示花生油在不同体系中的氧化稳定性。可以看出花生油在三种体系中POV变化不大, 均表现出了极高的稳定性。这也从花生油中各脂肪酸相对含量的变化得到了证实(数据从略)。

表1 花生油在不同体系中 POV 的变化

Tab.1 Changes in POV of peanut oil in different systems

	贮藏天数(d)								
	2	4	6	8	10	12	14	16	18
空气中	6.0	6.2	7.1	8.7	9.7	10.2	11.6	14.4	16.3
乳化体系中	9.5	8.2	10.3	11.8	11.8	11.6	12.4	13.0	13.5
N ₂ 中	6.5	5.7	6.1	7.6	8.9	10.1	10.8	11.2	12.4

2.2 脂肪酸相对含量的变化

鱼油在不同体系中各脂肪酸相对含量的变化如表2所示。在三种体系中EPA、DHA等高不饱和脂肪酸的相对含量均下降, 经20d的贮藏后EPA+DHA的相对含量从23.6%分别下降到了10.2%、17.6%和21.6%。但在空气中下降最快, 而用N₂保护的鱼油经20天的贮藏后各种脂肪酸的相对含量仅有较小的变化。从表中还可以看出, 饱和脂肪酸以及一些低不饱和脂肪酸经20天的贮藏后, 相对含量上升, 这并不表明在贮藏过程中高不饱和脂肪酸经氧化后变成了饱和脂肪酸, 而是由于高不饱和脂肪酸的含量下降更快引起的。

表2 鱼油在贮藏过程中脂肪酸含量的变化
Tab.2 Changes of fatty acids of fish oil during storage

脂肪酸	原料	10d		20d		
		空气中	乳化体系中	空气中	乳化体系中	N ₂ 中
C14 0	5.5	6.2	5.6	6.3	6.9	5.7
C16 0	18.5	20.5	18.7	21.0	19.2	18.9
C16 1	8.4	9.6	8.8	9.7	9.0	8.6
C18 0	3.7	4.2	4.1	5.2	4.3	4.3
C18 1	18.5	21.3	20.5	22.3	20.3	18.2
C18 2 ω -6	2.0	2.0	1.9	1.8	1.4	2.0
C18 3 ω -3	1.2	2.0	1.5	1.8	1.3	1.0
C20 5 ω -3	11.2	8.3	9.4	5.5	8.8	9.9
C22 1	4.2	3.4	3.1	3.0	1.5	3.8
C22 3	2.0	1.7	0.3	2.5	/	1.7
C22 6 ω -3	12.4	9.0	9.2	4.7	8.8	11.2
EPA+ DHA	23.6	17.3	18.6	10.2	17.6	21.1

参考文献:

- [1] 齐藤 洋昭. 鱼油の机能と抗酸化性物质[J]. 食品工业, 1990, 33: 35~ 44.
- [2] 矢泽良, 影山治夫. ドコサヘキサエン酸の生理活性[J]. 油化学, 1991, 40: 974~ 979.
- [3] 鬼头 诚. 高度不飽和脂肪酸の生理机能[J]. 油化学, 1991, 40: 838~ 844.
- [4] Fatemeh N S, Takayuki S. Formation of toxic aldehydes in cod liver oil after ultraviolet irradiation[J]. J Am Oil Chem Soc, 1992, 69: 1254~ 1256.
- [5] Holman R T, Elmer O C. The rate of oxidation unsaturated fatty acids and esters[J]. J Am Oil Chem Soc, 1947, 24: 127~ 129.
- [6] Frankel E N, Evans C D, Mc Connell D G, et al. Autoxidation of methyl linoleate[J]. Isolation and characterization of hydroperoxides. J Org Chem, 1961, 26: 4635~ 4669.
- [7] Cho S Y, Miyashita K, Miyazama T, et al. Autoxidation of ethyl eicosapentaenoate and docosahexaenoate[J]. J Am Oil Chem Soc, 1987, 64: 876~ 879.
- [8] Coagrove J P. The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids[J]. Lipids, 1987, 22: 299~ 304.
- [9] Miyashita K, Nara E, Ota T. Oxidative stability of polyunsaturated fatty acids in an aqueous solution[J]. Biosci Biotech Biochem, 1993, 57: 1638~ 1640.
- [10] Tagaki T, Mitsuno Y, Masumra M, et al. Determination of peroxide value by the colorimetric iodine method with protection of iodine as cadmium complex[J]. Lipids, 1978, 13: 147~ 151.
- [11] Chan H V S, Levett G. Autoxidation of methyl linoleate[J]. Separation and analysis of isomeric mixtures of methyl linoleate hydroperoxides. Lipids, 1977, 12: 99~ 104.
- [12] 前田有惠美, 越智寿美子, 山本正利. 食品中の脂肪酸の简易分析法[J]. 日本食品卫生学会, 28: 384~ 387.
- [13] Miyashita K, Tateda N, Ota T. Oxidative stability of free fatty acids mixtures from soybean, linseed, and sardine oils in an aqueous solution[J]. Fisheries Sci, 1994, 60: 315~ 318.