

文章编号: 1009- 038X(2000) 06- 0579- 04

鱼油复合天然抗氧化剂

吴克刚^{1,2}, 杨连生¹

(1. 华南理工大学食品与生物工程学院, 广东广州 510641; 2. 汕头大学海洋生物省重点实验室, 广东汕头 515063)

摘要: 研究了 1 种复合天然抗氧化剂, 其能有效延缓鱼油的氧化, 抗氧化效果明显优于常用的 BHA、BHT、PG 及天然混合生育酚、茶多酚。

关键词: 鱼油; 天然抗氧化剂; 氧化

中图分类号: TS202

文献标识码: A

Complex Natural Antioxidant for Fish Oil

WU Ke-gang^{1,2}, YANG Lian-sheng¹

(1. Food and Biotechnological College, South China University of Technology, Guangzhou 510641; 2. Marine Biological Laboratory, Shantou University, Shantou 515063)

Abstract: In this paper, a complex natural antioxidant(CNAO) was studied. The results showed that CNAO could delay the oxidation of fish oil effectively and was better than natural mixed tocopherols, tea polyphenols and synthetic antioxidants such as BHA, BHT, PG.

Key words: fish oil; natural antioxidant; oxidation

鱼油富含二十二碳六烯酸和二十碳五烯酸等 ω -3 系多不饱和脂肪酸, 由于其具有调整血脂、改善大脑功能和维持正常视力等重要生理作用, 受到世人的极大关注^[1,2]。近年的研究又发现, 鱼油有抗癌、缓解心理压力、保健皮肤及抗衰老的作用^[3,4]。但是鱼油由于富含多不饱和脂肪酸, 极易氧化, 氧化的鱼油不仅生理活性丧失, 而且对人体健康有害^[5]。因此, 延缓鱼油的氧化对其功效及服用安全是极为重要的。通过添加抗氧化剂延缓鱼油的氧化是较为方便、经济而又有效的办法。据文献[6]报道: 合成抗氧化剂 TBHQ 是目前公认较好的鱼油抗氧化剂, 而一般的天然抗氧化剂及其它合成抗氧化剂都不及 TBHQ 的抗氧化效果。但随着人们健康意

识的提高, 合成食品添加剂的安全性引起人们的重视, 使天然的食品添加剂成为时代的潮流。本研究通过实验筛选一些对鱼油有较好抗氧化作用的天然物质, 研制成一种复合天然抗氧化剂, 简称 CNAO。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

鱼油 水煮法^[7]从鳙鱼中提取, 其二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸等多不饱和脂肪酸含量为 15% ~ 20%; 芝麻提取物 取新鲜芝麻于 180~ 200 °C 焙烤 30 min, 研碎后于室温用石油醚浸提 24 h, 减压回收溶剂即得芝麻提取物^[8]。大蒜提取物 取新

收稿日期: 2000- 01- 20; 修订日期: 2000- 09- 14.

作者简介: 吴克刚(1969-), 男, 贵州松桃人, 食品科学博士研究生, 助理研究员。

鲜、无霉烂大蒜，去皮，充分捣烂，于室温用石油醚浸提 48 h，减压回收溶剂即得大蒜提取物；天然生育酚、茶多酚、大豆磷脂、植酸、BHA、BHT、PG、TBHQ 均为食用级；抗坏血酸、柠檬酸为分析纯。

1.2 抗氧化实验

在 50 g 鱼油中按表 1 添加各抗氧化剂，装入 60 mL 棕色细口试剂瓶中，封盖于 60 ℃烘箱贮藏，定期取样测定过氧化值。

1.3 过氧化值的测定

见文献[9]。

2 结果与讨论

2.1 天然抗氧化剂的筛选

以不添加任何抗氧化剂的鱼油为空白，以添加表 1 所有抗氧化剂的鱼油为参照，其它各编号实验与参照相比不添加某一抗氧化剂（称之为扣除项）。将上述各号实验鱼油样品于 60 ℃加速氧化，定期测定过氧化值，结果见图 1。

表 1 筛选实验添加鱼油中的抗氧化剂

抗氧化剂	空白	参照	1	2	3	4	5	6	7
0. 1% 天然生育酚	×	○	×	○	○	○	○	○	○
0. 04% 茶多酚	×	○	○	×	○	○	○	○	○
0. 2% 大豆磷脂	×	○	○	○	×	○	○	○	○
0. 6% 芝麻提取物	×	○	○	○	○	×	○	○	○
0. 01% 植酸	×	○	○	○	○	×	○	○	○
0. 03% 柠檬酸	×	○	○	○	○	○	○	×	○
0. 03% 抗坏血酸	×	○	○	○	○	○	○	○	×

注：× 表示扣除项，○表示添加项。

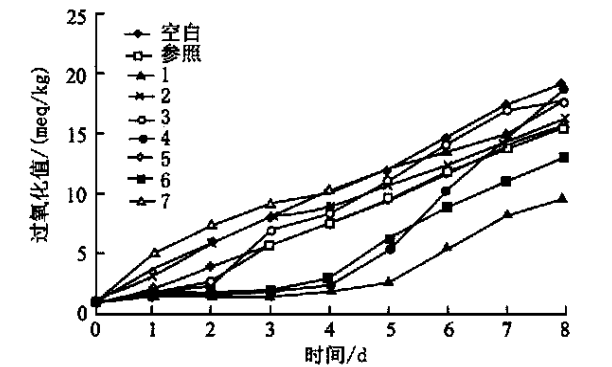


图 1 扣除项对 CNAO 抗氧化作用的影响

Fig. 1 Effect of the removed antioxidant on the antioxidant of CNAO

从图 1 分析不添加扣除项对抗氧化作用的影响，可得出表 2 结论。

由此可见，扣除天然混合生育酚、芝麻提取物、柠檬酸有利于增强抗氧化作用；扣除植酸无明显影响；而茶多酚、大豆磷脂、抗坏血酸则不可扣除。基

于此，确定茶多酚、大豆磷脂、抗坏血酸为复合天然抗氧化剂(CNAO)的初始组成，并做验证实验，与表 1 中抗氧化效果最好的编号 1 比较，结果见图 2。

表 2 不添加扣除项对抗氧化作用的影响

Tab. 2 Effect of the removed antioxidant on the antioxidant of CNAO

扣除项	不添加扣除项对抗氧化作用的影响			
	助氧化	增强	减弱	无影响
天然生育酚		√		
茶多酚			√	
大豆磷脂			√	
芝麻提取物		√		
植酸				√
柠檬酸		√		
抗坏血酸	√			

注：√ 表示不添加扣除项对抗氧化作用的影响

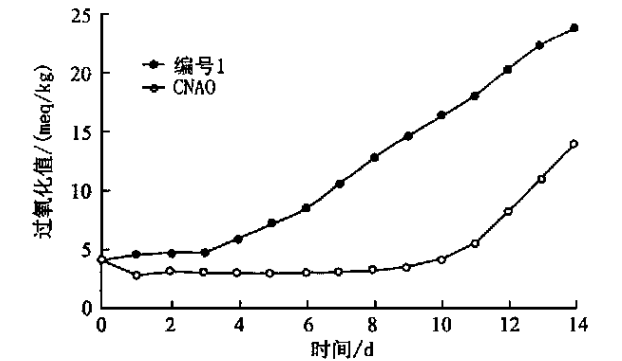


图 2 CNAO 抗氧化作用验证实验结果

Fig. 2 Further test of the antioxidant of CNAO

验证实验结果表明，经筛选确定的以茶多酚、大豆磷脂、抗坏血酸为初始组成的 CNAO 抗氧化作用明显优于表 1 中抗氧化效果最好的 1 号。

2.2 大蒜提取物对 CNAO 的协同增效作用

许多研究报道香辛料含有抗氧化成分，实验中研究了大蒜石油醚提取物对鱼油的抗氧化作用，结果见图 3。

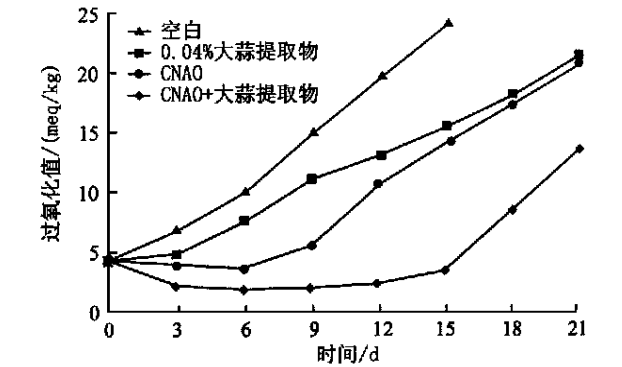


图 3 大蒜石油醚提取物的协同增效作用

Fig. 3 Synergy of the petroleum ether extract of garlic

从实验结果可看出, 大蒜提取物对鱼油有抗氧化作用, 当与 CNAO 一起使用, 抗氧化作用显著增强, 说明其对 CNAO 的抗氧化有协同增效作用, 因此最终确定 CNAO 的组成为: 茶多酚、大豆磷脂、大蒜提取物、抗坏血酸。

2.3 CNAO 与其它抗氧化剂的比较

2.3.1 与天然抗氧化剂比较

将添加有 0.02% 茶多酚、0.02% 天然混合生育酚、0.02% CNAO 的鱼油分别装入棕色细口瓶中, 封盖于 60℃进行抗氧化实验, 结果见图 4。

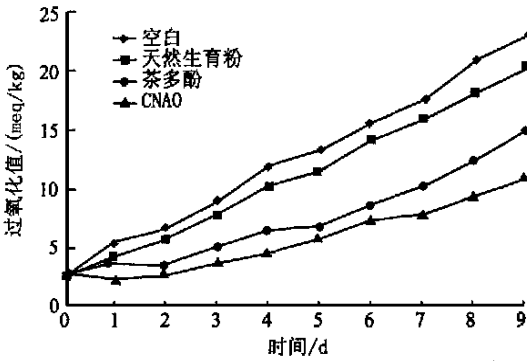


图 4 CNAO 与单一天然抗氧化剂比较
Fig. 4 Comparison between CNAO and single natural antioxidants

由图 4 可见, CNAO 对鱼油的抗氧化作用明显优于茶多酚和天然混合生育酚。CNAO 是几种天然抗氧化剂根据协同增效的原理按一定的比例配合, 所以在等量添加的情况其抗氧化效果比单一的好。

2.3.2 与合成抗氧化剂比较

将 CNAO 与各种合成抗氧化剂按 0.02% 的比例加入鱼油, 然后分别装入棕色细口瓶中, 封盖于 60℃进行抗氧化实验, 结果见图 5。

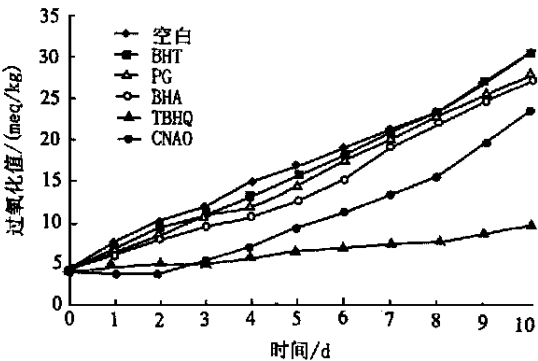


图 5 CNAO 与合成抗氧化剂比较
Fig. 5 Comparison between CNAO and synthetic antioxidants

从实验结果来看, 在添加量为 0.02% 的情况下, 60℃加速氧化时, CNAO 的抗氧化作用明显优

于合成抗氧化剂 BHA、BHT 及 PG, 但还比不上 TBHQ。

2.4 CNAO 添加量对抗氧化效果的影响

CNAO 以 0.02%、0.04%、0.06%、0.08%、0.1% 的比例加入鱼油, 于 60℃贮藏, 定期测定过氧化值, 并与 0.02% TBHQ 的抗氧化效果比较。实验结果见图 6。

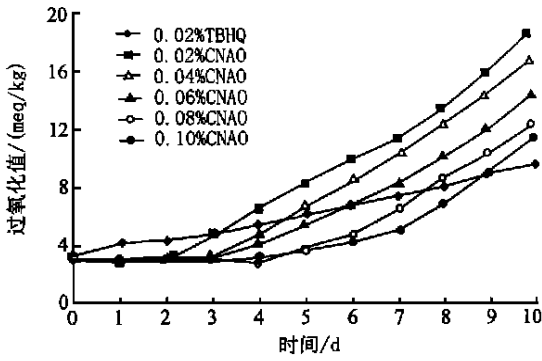


图 6 CNAO 添加量的研究
Fig. 6 Effect of the dosage of CNAO on antioxidation

从实验结果可看出: CNAO 的抗氧化作用随添加量的增加而增强, 当添加量达到 0.1% 时, 相当 0.02% TBHQ 的抗氧化效果。另外, CNAO 在初期表现出过氧化值略降低及抑制过氧化值上升的现象, 此时抗氧化作用比 TBHQ 强。但当贮藏到一定时间时, 添加的 CNAO 被耗尽, 其抗氧化作用就不及 TBHQ。不过, TBHQ 是一种合成抗氧化剂, 添加量有严格的限制, 规定不能超过 0.02%, 而 CNAO 是天然抗氧化剂, 可适当增加用量增强其抗氧化效果。

2.5 CNAO 抗氧化机制的分析

CNAO 中茶多酚主要起抗氧化作用, 大豆磷脂、大蒜提取物及抗坏血酸既具有抗氧化也具有抗氧化增效作用, 4 种成分配合在一起, 能起到协同增效的作用, 显著增强其对鱼油的抗氧化效果。

鱼油富含多不饱和脂肪酸, 很容易和空气中的氧发生自动氧化反应, 生成过氧化物, 进而又断裂分解, 产生具有臭味的醛或短链酸。油脂的自动氧化是一种自由基连锁反应, 氧分子具有二价自由基结构($\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$), 容易夺取不饱和脂肪酸烯键 α 位氢, 引发自由基连锁反应^[10]。茶多酚为含有两个以上互为邻位的羟基的多元酚, 具有很强的供氢能力, 向活泼的自由基提供氢原子后, 自身形成相对稳定的自由基, 从而切断自由基的链式反应, 起抗氧化作用。茶多酚中 60%~80% 为儿茶素类, 主要有表没食子儿茶素没食子酸酯(L-EGCG)、表儿茶素没食子酸酯(L-ECG)、表没食子儿茶素(L-

EGC)、表儿茶素(L- EC)等,其抗氧化效果:由强到弱依次为 L- EGCG, L- EGC, L- ECG, L- EC^[11].

大蒜提取物和抗坏血酸是具有很强还原性的物质,能有效地还原油脂中的过氧化物、消耗油脂中的氧,从而起到抗氧化及抗氧化增效作用,并有降低过氧化值及抑制过氧化值上升的效果.大蒜提取物中的主要成分是一些具有还原性的含硫有机化合物,如蒜氨酸、大蒜素、二烯丙基二硫、烯丙基二硫、S- 烯丙基- L- 半胱氨酸亚砷等.抗坏血酸的还原性是由于分子 2, 3 位上有两个相邻的烯醇式羟基.抗坏血酸还能再生抗氧化剂,使其恢复抗氧化作用;能螯合金属离子,阻止金属催化脂类的氧化.

含氮化合物对具有清除自由基作用的抗氧化剂有增效作用,使抗氧化剂再生.大豆磷脂为含氮化合物,因而具有抗氧化增效作用,但其也有一定

的抗氧化能力.原节子等人研究发现在大豆磷脂中磷脂酰胆碱起抗氧化作用,且大豆磷脂的抗氧化作用随其含量升高而增强,磷脂酰乙醇胺起增效作用,磷脂酸无抗氧化及增效作用^[12].

3 结 论

鱼油富含多种具有重要生理作用的多不饱和脂肪酸,但其极易氧化而丧失功效,甚至危害人体健康,因此延缓鱼油的氧化是十分必要的.本研究设计一种筛选鱼油天然抗氧化剂的方法,合成了一种复合天然抗氧化剂,其基本组成为:茶多酚、大豆磷脂、抗坏血酸和大蒜提取物.实验结果表明:4 种天然抗氧化剂的配合产生抗氧化协同增效的作用,使其抗氧化作用增强,能有效延缓鱼油的氧化,且氧化效果随添加量的增加而增强,明显优于天然混合生育酚、茶多酚及合成抗氧化剂 BHA、BHT、PG.

参考文献

- [1] LINKO Y Y, HAYAKAWA K. DHA: a valuable nutraceutical[J]. **Trends Food Sci Technol**, 1996, 7(2): 59~ 63.
- [2] GIBSON R A, NEUMAN M A, MAKRIDES D. Effect of dietary DHA on brain composition and neural function in term infants[J]. **Lipids**, 1996, 31: 177~ 181.
- [3] HAMAZAK T, SAWAZAKI S, ZTOMURA M, *et al.* The effect of DHA on aggression in young adults[J]. **J Clin Invest**, 1997, 4: 1129~ 1133.
- [4] LEVINE B, BELL R T. DHA in health and disease[J]. **Patient Care**, 1998, (32) 2: 87~ 92.
- [5] 吴兹华. EPA 和 DHA 的开发和利用技术[J]. 福建水产, 1986, 2: 42~ 43.
- [6] 余纲哲, 余杰. 鳕鱼油的提取和分析[J]. 中国油脂, 1994, 19(4): 14~ 15.
- [7] YEN G C. Influence of seed roasting process on the changes in composition and quality of sesame(*sesame indicum*) oil[J]. **J Sci Food Agric**, 1990, 50: 563~ 570.
- [8] 刘福岭. 食品物理与化学分析方法[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1985.
- [9] COSGROVE J P, CHURCH D F, PRYOR W A. The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids[J]. **Lipids**, 1987, 22(5): 299~ 304.
- [10] 贾之慎, 杨贤强. 茶多酚抗氧化作用的研究与应用[J]. 食品科学, 1990, 11: 1~ 5.
- [11] 原节子. 磷脂对鱼油多不饱和脂肪酸抗氧化作用[J]. 油化学(日), 1992, 41(2): 130~ 135.

(责任编辑:李春丽)