

抗氧化剂对蘑菇酱抗氧化性能的影响

孟敏¹, 张愨^{1*}, 翟广华²

(1.江南大学 食品学院,江苏 无锡 214122;2.莘县奥瑞菌业有限公司,山东 莘县 252400)

摘要: 采用 schhal 烘箱法,以过氧化值和酸价作为指标研究了不同抗氧化剂对蘑菇酱抗氧化性能的影响。结果表明:相同添加量下,TBHQ 对蘑菇酱抗氧化效果最好,但是 0.02%TBHQ 抗氧化效果不如 0.015%TBHQ 和 0.005%BHT 复配的抗氧化剂,抗坏血酸和柠檬酸均对复合抗氧化剂有较强的抗氧化协同增效作用,抗坏血酸的抗氧化协同增效作用优于柠檬酸。因此选用 0.01%Vc+0.015%TBHQ+0.005%BHT 作为蘑菇酱的抗氧化剂,可使蘑菇酱在 20 ℃条件下的贮藏时间从 256 d 延长到 576 d。

关键词: 蘑菇酱;抗氧化剂;增效剂;贮藏时间

中图分类号:TS 255.3 文献标志码:A 文章编号:1673—1689(2012)09—0978—06

Effects of Anti-oxidants on Anti-Oxidation Reservation of Mushroom Sauce

MENG Min¹, ZHANG Min^{1*}, ZHAI Guang-hua²

(1.School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Ao Rui Mushroom Co.Ltd, Shexian 252400)

Abstract: The effects of different antioxidants on anti-oxidative protection of the mushroom sauce during its conservation were studied by Schaal experiment according to the peroxide value and acid value of mushroom sauce. The result showed that TBHQ was the best to inhibit oxidation in the condition of the same dosage. But antioxidant effect of 0.02%TBHQ was weaker than 0.015%TBHQ and 0.015%TBHQ. Vitamin C or critic acid exhibited great anti-oxidative protection and synergistic effect to the compound of TBHQ and BHT in the mushroom sauce, and Vitamin C was better than critic acid. By adding the compound of 0.015%TBHQ and 0.005%BHT and 0.01% vitamin C to the mushroom sauce, the shelf-life could be prolonged from 256 to 576 days in 20 ℃.

Keywords: mushroom sauce, antioxidant, synergist, storage time

蘑菇营养丰富,味道鲜美,是高蛋白、低脂肪,富含人体必需氨基酸、矿物质、维生素和多糖等营养成分的健康食品。但是蘑菇酱的生产中存在一些

有待解决的问题:如贮藏过程中容易酸败变质等,使蘑菇风味损失严重,保质期较短;高温杀菌过程容易造成营养成分损失。由于在制作蘑菇酱的过程

收稿日期:2011-07-17

基金项目:国家 863 计划项目(2011AA100802)

*通信作者:张愨(1962—),男,浙江平湖人,工学博士,教授,博士研究生导师,主要从事农产品加工方面的研究。E-mail:min@jiangnan.edu.cn

中要加入 50%的辣椒油,这样能增加蘑菇酱的风味与口感,但是蘑菇酱中的油在加工和贮藏过程中会受到高温、光、可变价金属(Fe、Cu、Mn、Cr 等)、时间的影响引起氧化酸败,致使蘑菇酱的色、香、味以及营养价值劣化^[1]。因此适量的加入抗氧化剂来延缓酱菜类产品的酸败^[2],从而提高货架期是有必要的。

常用的脂溶性抗氧化剂 PG、BHA、BHT、TBHQ 是化学合成的^[3-4],价格较低,而天然抗氧化剂如茶多酚、香辛料等价格较高。BHA 加热后效果保持性好,毒性很小,较为安全。BHT 耐热性好,在普通烹调温度下影响不大,抗氧化效果也好,一般与 BHA 并用,相对 BHA 来说,毒性稍高一些。TBHQ 抗氧化效果比 BHA、BHT 好,毒性小。茶多酚一般都是水溶性的,应用受到局限,现在市场上已出现脂溶性茶多酚,但造价很高,从而增加产品生产成品。单一的抗氧化剂对食品的氧化作用效果不如复配使用^[5-7],因此经常将它们和其它抗氧化剂协同作用,并与增效剂如柠檬酸、磷酸、抗坏血酸等使用,其抗氧化效果更为显著。作者研究了 TBHA、BHT、TBHQ、抗坏血酸和柠檬酸对蘑菇酱的抗氧化性能,目的是选出最复合抗氧化剂适添加剂,以延长蘑菇酱货架期。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

杏鲍菇:干制品由莘县奥瑞菌业有限公司提供;蘑菇香精:惠州市百利兰生物技术有限公司产品;海天黄豆酱、朝天椒、生姜、葱、蒜、洋葱、盐、味精、I+G、酱油、白醋、料酒、白砂糖、五香粉、花椒、大豆油、香叶等:均购于江苏省无锡市大润发超市。

BHA、BHT、TBHQ、脂溶性茶多酚:普丽美地生物科技有限公司产品;尼泊金丙酯:国药集团化学试剂有限公司产品;山梨酸钾:王龙集团有限公司产品;硫代硫酸钠、冰乙酸、石油醚(沸程:30~60℃)、三氯甲烷、饱和碘化钾、淀粉指示剂、乙醚、无水乙醇、氢氧化钾、酚酞等。

1.2 主要设备

炒锅:购于江苏无锡市大润发超市;ZDX-35B1 型坐式自动压力蒸汽灭菌机:上海申安医疗器械厂生产;PL203 电子天平:梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;气相色谱质谱联用仪 Trace MS:美国 Finigon 质谱公司制造;SPME 萃取装置、HH-S 型

水浴锅:郑州长城科工贸有限公司生产;CHROMA METER CR-400 彩色色差计、实验室 pH 计 FE20:梅特勒-托利多仪器有限公司生产;物性测试仪:江南大学食品发酵实验室。SW-CJ-10 型洁净工作台:苏州净化设备厂制造;SPX 型智能生化培养箱:南京实验仪器厂生产;电热恒温水浴锅:上海医疗器械五厂生产;旋转蒸发仪:上海申生科技有限公司生产;循环式多用真空泵 SHB-III A:上海豫康科技仪器设备有限公司制造。

1.3 实验方法

1.3.1 蘑菇酱制作的工艺流程 辣椒油烧开→加葱姜蒜末炒制→加黄豆酱,炒出酱香→加杏鲍菇→10 min 左右停止加热→加盐、味精、I+G、酱油、白醋、料酒、白砂糖、五香粉、蘑菇香精、辣椒红色素→加添加剂→装罐→排气(85℃以上排气 8 min)→密封→杀菌(115℃、15 min)→冷却→成品→保藏

1.3.2 抗氧化实验 经综合考虑,最终用一定添加量的 BHA、BHT、TBHQ、脂溶性茶多酚(其中茶多酚含量 20%)进行单因素实验,找出效果比较显著的抗氧化剂,然后再对它们进行复配,找出最佳复配组合,最后用最佳复配组合的抗氧化剂与增效剂柠檬酸、维生素 C 复合作用,得出最有效的抗氧化剂组合,进而更好地保持蘑菇酱的风味。采用 Schaal 烘箱加速氧化法,将经过抗氧化剂处理的蘑菇酱样品和不加抗氧化剂的空白对照样置于 60℃恒温烘箱中使其加速氧化。每隔 3 d 测一次过氧化值和酸价,进而分析不同抗氧化剂的效果。

1.4 试验指标及测定方法

过氧化值和酸价:称取 100 g 样品于具塞锥形瓶中,加入 30~60℃沸程的石油醚 100 mL,浸泡 12 h 后用快速滤纸过滤,把滤液倒放入梨形瓶中,用旋转蒸发仪把石油醚蒸出后,得到油作为待测样品。过氧化值和酸价按国家标准 GB/T5009.37-2003 的方法测定。

1.5 蘑菇酱货架期的预测

由 Schaal 耐热试验得出蘑菇酱在 60℃条件下的贮藏时间,并根据温度与油脂货架寿命系数的关系,外推得出 20℃条件下葵花籽油的预期贮藏时间,作为蘑菇酱的预期货架期^[8-10]。

2 结果与讨论

2.1 抗氧化实验

2.1.1 不同抗氧化剂对蘑菇酱的抗氧化作用 由

图 1 可知,单一抗氧化剂在相同实验条件下,抗氧化效果为 0.02% TBHQ>0.02% BHT>0.02% BHA > 0.01%茶多酚>空白对照, TBHQ 的作用效果最显著。由图 2 可知,随着贮藏时间的延长,酸价的变化情况也一样。茶多酚是天然抗氧化剂,对人体无害,抗氧化效果很好,但在此试验中由于脂溶性茶多酚中茶多酚含量仅有 20%,效果较差,而且茶多酚具有价格昂贵的缺点。

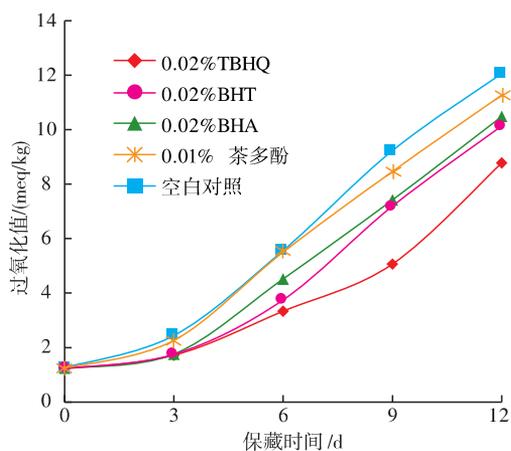


图 1 不同抗氧化剂作用的过氧化值比较

Fig.1 Comparison of different antioxidants on POV

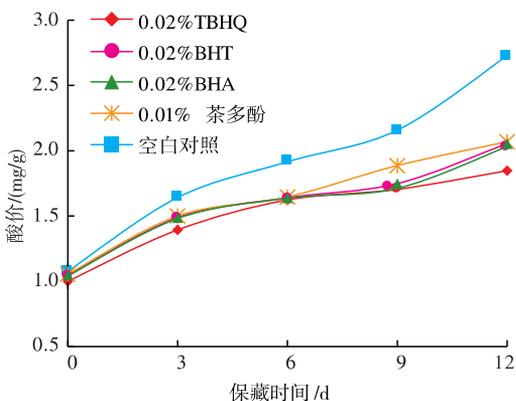


图 2 不同抗氧化剂作用的酸价比较

Fig.2 Comparison of different antioxidants on AV

2.1.2 不同抗氧化剂复配对蘑菇酱抗氧化作用 为了进一步提高抗氧化剂的抗氧化效果,对抗氧化剂进行复配,从而找出效果最显著的抗氧化剂组合。由图 3 和图 4 可知,添加 0.015%TBHQ+0.005% BHT 对提高蘑菇酱抗氧化性能的作用最显著。相对于单一的抗氧化剂,复合抗氧化剂可能由于抗氧化剂在发挥作用时,其相互之间产生的游离基生成了新的酚类化合物,可进一步与过氧化自由基结合而

成为相对稳定的物质,继续发挥抗氧化作用,使其抗氧化性能增强。

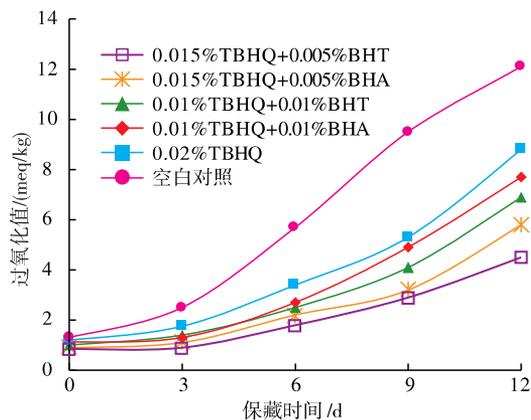


图 3 不同抗氧化剂复配的过氧化值比较

Fig.3 Comparison of compounded antioxidants on POV

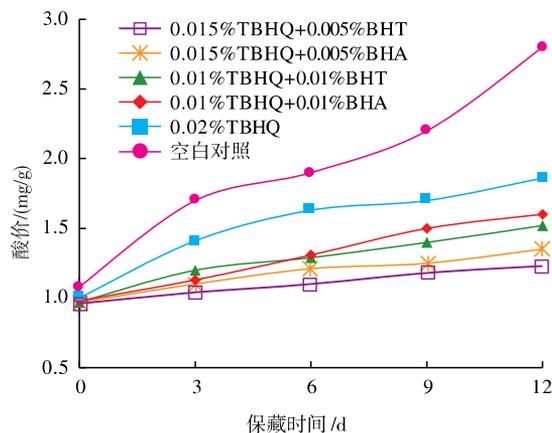


图 4 不同抗氧化剂复配作用的酸价比较

Fig.4 Comparison of compounded antioxidants on AV

2.1.3 不同增效剂与抗氧化剂复合对蘑菇酱抗氧化作用 增效剂与抗氧化剂结合能提高抗氧化剂的效果。从图 5 和图 6 可知,添加了抗氧化剂增效剂的样品的抗氧化效果明显优于不添加的,其中 0.01%Vc+0.015%TBHQ+0.005%BHT 优于 0.01%柠檬酸+0.015%TBHQ+0.005%BHT, Vc 的协同作用大于柠檬酸。由于抗坏血酸具有较强的还原性,能降低油脂中氧的浓度,也可以通过捕获过氧化自由基,阻断自由基链式反应,从而抑制油脂氧化;柠檬酸与蘑菇酱中存在的一些金属离子如 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 等离子螯合,减少金属离子对油脂氧化的催化活性,可在很大程度上延长蘑菇酱的贮存期,起到良好的抗氧化增效作用。

通过对不同贮藏时间内抗氧化剂的作用效果

研究,得出最优的复合抗氧化剂组合为 0.01%Vc+0.015%TBHQ+0.005%BHT。

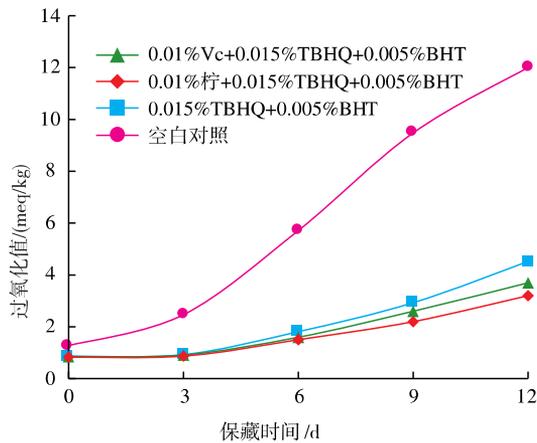


图5 不同增效剂与抗氧化剂复合作用的过氧化值比较
Fig.5 Comparison of compounded antioxidants and Synergistic agents on POV

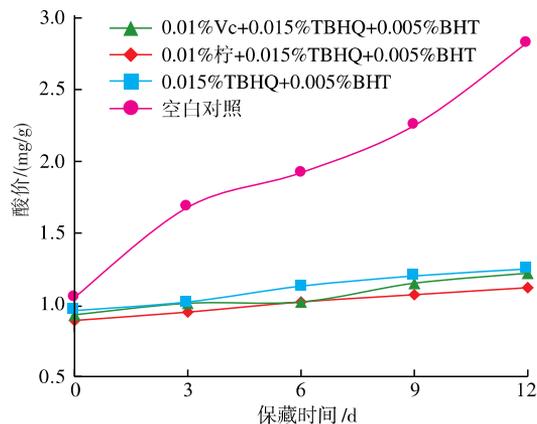


图6 不同增效剂与抗氧化剂复合作用的酸价比较
Fig.6 Comparison of compounded antioxidants and Synergistic agents on AV

2.2 蘑菇酱货架期的预测

根据 Arrhenius 经验公式,对于常规化学反应,在一定温度范围内,反应温度每升高 10℃,反应速度常数提高 1 倍,即 $K_{(T+10℃)}/K_{(T)}=2$,而反应速度常数(K)与食品货架寿命(N)成反比,即 K 值愈大,食品的预期货架寿命愈小,因此, $N_{(T)}/N_{(T+10℃)}=2$,见表 1^[11-13]。

由表 1 可知,Schaal 烘箱实验的 1 d 相当于 20℃条件下贮藏 16 d。按照 DB11/ 516-2008 规定,风味酱的过氧化值上限为 19.7 meq/kg,酸价上限为 3.0 mg/g。采用 Schaal 烘箱法,在 60℃条件下,进行添加不同抗氧化剂的蘑菇酱贮藏试验,结果见表 2 和表 3。由见表 2 和表 3 数据可知,蘑菇酱贮藏时间及外推到 20℃的预期贮藏时间,见表 4。

表 1 温度与货架寿命系数关系

Tab.1 Relationship of temperature and shelf life coefficient

温度/℃	货架寿命系数
60	1
50	2
40	4
30	8
20	16
10	32

表 2 60℃时蘑菇酱在不同抗氧化剂作用下的 POV 值

Tab.2 POV of mushroom sauce in the presence of different antioxidants at 60℃

贮藏时间/d	过氧化值/(meq/kg)			
	空白对照	0.02% TBHQ	0.015%TBHQ+0.005%BHT	0.01%Vc+0.015%TBHQ+0.005%BHT
0	0.87	0.87	0.87	0.87
4	3.04	1.93	1.21	1.17
8	8.32	4.52	2.64	1.83
12	12.00	8.73	4.52	3.20
16	19.43	12.06	7.33	5.93
20	—	15.58	11.65	8.42
24	—	19.47	14.08	11.31
28	—	—	16.32	14.94
32	—	—	19.58	17.01
36	—	—	—	19.48

注:—表示已超标不再测量

表 3 60℃时蘑菇酱在不同抗氧化剂作用下的酸价

Tab.3 AV of mushroom sauce in the presence of different antioxidants at 60℃

贮藏时间/d	酸价 (mg/g)			
	空白对照	0.02% TBHQ	0.015%TBHQ+0.005%BHT	0.01%Vc+0.015%TBHQ+0.005%BHT
0	0.95	0.95	0.95	0.95
4	1.73	1.49	1.05	0.97
8	2.18	1.68	1.17	1.06
12	2.83	1.86	1.25	1.12
16	2.99	2.25	1.44	1.32
20	—	2.73	1.89	1.51
24	—	3.09	2.03	1.83
28	—	—	2.59	2.24
32	—	—	2.95	2.67
36	—	—	3.12	2.98

注:—表示已超标不再测量

表4 蘑菇酱加入不同抗氧化剂的贮藏时间

Tab.4 Storage time of mushroom sauce in the presence of different antioxidants 时间/d

温度/ ℃	空白 对照	0.02% TBHQ	0.015%TBHQ+ 0.005%BHT	0.01%Vc+0.015% TBHQ+0.005%BHT
60	16	24	32	36
20	256	384	512	576

由表4可知,蘑菇酱中添加0.01%Vc+0.015%TBHQ+0.005%BHT复配的抗氧化剂,在60℃可使蘑菇酱的贮藏时间从16d延长到36d;通过计算,在20℃下,可使蘑菇酱的预期贮藏时间从256d延长到576d。其次,0.015%TBHQ+0.005%BHT复配的抗氧化剂,在60℃可使蘑菇酱的贮藏时间从16

d延长到32d;在20℃下,可使蘑菇酱的预期贮藏时间从256d延长到512d。单独添加0.02%TBHQ的贮藏时间相对较短,在20℃下,蘑菇酱的预期贮藏时间为384d,但仍然高于空白对照组。因此,再一次说明0.01%Vc+0.015%TBHQ+0.005%BHT复配的抗氧化剂能达到明显延长货架期的效果。

3 结 语

1)通过对蘑菇酱进行抗氧化研究试验,得出得出最优的复合抗氧化剂组合为0.01%Vc+0.015%TBHQ+0.005%BHT。

2)复合抗氧化剂可使蘑菇酱在20℃条件下的贮藏时间从256d延长到576d,抗氧化效果显著。

参考文献:

- [1] M Karpinska, J Borowski, M Danowska-Oziewicz. The use of natural antioxidants in ready-to-serve food[J]. *Food Chemistry*, 2001, 72:5-9.
- [2] 邹晓卓. 即食辣椒萝卜中抗氧化剂的应用研究[J]. 农产品加工学刊, 2006, 5:40-42.
ZOU Xiao-zhuo. Study on the application of antioxidants in canned chilli-radish[J]. *Academic Periodical of Farm Products Processing*, 2006, 5:40-42. (in Chinese)
- [3] 王毅明, 张愨, 王拥军, 等. 调理鸭肉浓汤的杀菌及抗氧化特性研究[J]. 食品与生物技术学报, 2010, 29(6):876-882.
WANG Yi-ming, ZHANG Min, WANG Yong-jun, et al. The sterilization and anti-oxidation properties of concentrated duck soup [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2010, 29(6):876-882. (in Chinese)
- [4] 尤新. 食品抗氧化剂与人体健康[J]. 食品与生物技术学报, 2006, 25(2):1-7.
YOU Xin. Food anti-oxidants and their influence to human health[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2006, 25(2):1-7. (in Chinese)
- [5] 王琴, 白卫东, 郑奇欢. 泰式鱼糜保鲜技术的研究[J]. 广州食品工业科技, 2004, 4:40-42.
WANG Qin, BAI Wei-dong, ZHENG Qi-huan. Study on Thai surimi preservation technology[J]. *Guangzhou Food Science and Technology*, 2004, 4:40-42. (in Chinese)
- [6] 徐金瑞, 列丽坤, 邓翌凤. 不同抗氧化剂协同效应对花生油稳定性的影响[J]. 中国油脂, 2009, 34(11):56-58.
XU Jin-rui, LIE Li-kun, DENG Yi-feng. Synergistic effect of different antioxidants on stability of peanut oil[J]. *China Oils and Fats*, 2009, 34(11):56-58. (in Chinese)
- [7] 赵声兰, 李涛, 蔡绍芬, 等. 几种抗氧化剂对核桃油抗氧化性能的研究[J]. 食品科学, 2002, 23(2):135-138.
ZHAO Sheng-lan, LI Tao, CAI Shao-fen, et al. Study on the antioxidant activity of several antioxidants in walnut oil[J]. *Food Science*, 2002, 23(2):135-138. (in Chinese)
- [8] 黄诚, 傅伟昌, 黄群, 等. 复合抗氧化剂对葵花籽油贮存期的影响[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(2):79-83.
HUANG Cheng, FU Wei-chang, HUANG Qua, et al. Effects of antioxidants on the anti-oxidative protection of sunflower seed oil[J]. *Food Research and Development*, 2010, 31(2):79-83. (in Chinese)
- [9] 王亚萍, 方学智, 聂明, 等. 几种抗氧化剂对山茶油的氧化抑制作用研究[J]. 中国油脂, 2010, 35(1):47-50.
WANG Ya-ping, FANG Xue-zhi, NIE Ming, et al. Anti-oxidation of several antioxidants on camellia seed oil[J]. *China Oils and Fats*, 2010, 35(1):47-50. (in Chinese)
- [10] 赵云霞, 郑志新. 几种抗氧化剂对山杏仁油抗氧化性能的影响[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(22):11725-11726, 11729.
ZHAO Yun-xia, ZHENG Zhi-xin. Effect of several anti-oxidation on anti-oxidation reservation of bitter apricot kernel oil[J]. *Journal of Anhui Agri Sci*, 2010, 38(22):11725-11726, 11729. (in Chinese)

- [11] 李赤翎,俞建,刘仲华. 抗氧化剂对瓜蒌子油抗氧化性能的影响研究[J]. 中国粮油学报,2009,24(7):98-100.
LI Chi-ling, YU Jian, LIU Zhong-hua. Effects of anti-oxidants on anti-oxidation reservation of melon seed oil[J]. **Journal of the Chinese Cereals and Oils Association**, 2009, 24(7): 98-100. (in Chinese)
- [12] 余信,张永康,麻成金,等. 抗氧化剂对猕猴桃籽油抗氧化性能的影响[J]. 吉首大学学报,2007,28(3):112-116.
YU Jie, ZHANG Yong-kang, MA Cheng-jin, et al. Effects of anti-oxidants on anti-oxidation reservation of kiwi seed oil[J]. **Journal of Jishou University**, 2007, 28(3): 112-116. (in Chinese)
- [13] 李素玲,张子德,王强,等. 抗氧化剂对杏仁油贮藏稳定性的影响[J]. 中国油脂,2009,34(11):59-61.
LI Su-ling, ZHANG Zi-de, WANG Qiang, et al. Effect of antioxidants on the storage stability of almond oil[J]. **China Oils and Fats**, 2009, 34(11): 59-61. (in Chinese)

科技信息

科学家采用免疫层析试纸快速检测生奶中的三聚氰胺

据报道,2012年7月《食品科学与技术国际期刊》刊登了一项最新的三聚氰胺检测方法,该方法名为免疫层析试纸法,可快速检测生奶中的三聚氰胺。

该种最新的检测方法建立于纳米金粒子标记单克隆抗体探针的基础之上,可检测生鲜牛奶中的三聚氰胺,具有快速简单的特点。该法对抗体和纳米金粒子结合的条件进行了优化。

该法检测三聚氰胺的时间为3min。在本次研究中,采用这种层析法共检测了50批生鲜牛奶试样,检测结果与气相色谱分析串联质谱分析的结果相符合。检测结果表明,本检测方法可用于牛奶中三聚氰胺的日常检测。

[信息来源]食品伙伴网. 科学家采用免疫层析试纸快速检测生奶中的三聚氰胺 [EB/OL]. (2012-8-27). <http://www.foodmate.net/news/keji/2012/08/211537.html>.

欧盟将盐城龙虾列入地理标志保护产品

据欧盟网站消息,8月17日欧盟发布(EU)No 743/2012号法规,将我国的盐城龙虾列入地理标志保护产品。新法规将自公布20天后生效,适用于所有成员国。

[信息来源]食品伙伴网. 欧盟将盐城龙虾列入地理标志保护产品 [EB/OL]. (2012-8-17). <http://www.foodmate.net/news/daodu/2012/08/212316.html>.

欧盟评估长链 omega-3 脂肪酸的安全性

据欧盟食品安全局(EFSA)消息,7月27日欧盟食品安全局专家组对长链 omega-3 脂肪酸的安全性进行了评估。

omega-3 的长链不饱和脂肪酸——如 EPA、DHA 和 DPA——在大脑的成长与发展中扮演重要角色、能调节血压、肾功能,血液凝固,炎症和免疫反应。omega-3 的长链不饱和脂肪酸可以在鱼、鱼油、牛奶、海藻等食物中找到,他们也可以被添加到食品或饮品补充剂。

专家组在饮食产品、营养和过敏方面就摄入过多的 omega-3 脂肪酸可能造成的不良健康影响发表了观点。专家组认为,每日摄取2至4克的 EPA 与 DHA 可以维持正常的血压以及甘油三酯的水平,每日摄取5g长链 omega-3 脂肪酸不会影响成人的健康。

[信息来源]EFSA. EFSA assesses safety of long-chain omega-3 fatty acids [EB/OL]. (2012-7-27). <http://www.efsa.europa.eu/en/press/news/120727.htm>.