

研究简报

海产鱼油 PUFA 保健品的 TBA 价与 过氧化值问题的探讨

STUDIES ON TBA VALUE AND THE PEROXIDATION VALUE OF MARINE FISH OIL PUFA PRODUCTS

张利民 孙玉增 宋丽辉 张秀珍 李烟芬 王际英 于光溥
(山东省海洋水产研究所,烟台 264000)

ang Limin, Sun Yuzeng, Song Lihui, Zhang Xiuzhen, Li Yanfen, Wang Jiying and Yu Guangpu
(Shandong Marine Fisheries Research Institute, Yantai 264000)

关键词 TBA 价, 鱼油, 多价不饱和脂肪酸, 氧化

KEYWORDS TBA value, Marine fish oil, Polyunsaturated fatty acids, Oxidation

海产鱼油富含多价不饱和脂肪酸(PUFA),特别是所含的DHA、EPA等是人体及一些生物体不可缺少的必须营养物质。目前已证实这类物质对老年痴呆症的防治、婴幼儿记忆及思维能力的提高、心血管疾、风湿病、癌症的治疗有明显效果[铃木平光,1991],因而作为营养保健品备受营养学专家的推崇,并已风靡欧美及日本等国。近年来我国也有多种PUFA产品投放市场。但由于海产鱼油中的PUFA化学性质很不稳定,分子中的多价不饱和双键极易氧化产生羟基过氧化物及过氧化物降解产物,如酮、醛类物质在人体内,会破坏细胞结构及正常生理功能,甚至可致癌、致畸。所以长期服用含有较多羟基过氧化物及其降解产物的产品会对人体造成损害。通常衡量这类产品的过氧化程度,主要采用过氧化物值(POV)这一指标,也可采用测定产品的氧化、羰基价、氧化值等方法。但POV仅反应了产品中过氧化中间体——羟基过氧化物的含量,用来直接评价PUFA过氧化反应程度是不妥的[杨貌端,1994]。目前广泛采用的TBA法,通过测定产品中过氧化降解产物的含量来判定油脂氧化程度,是一种比较简便有效的方法。本文就海产鱼油PUFA保健品的TBA价及其过氧化问题进行了探讨。

1 材料与方法

1.1 实验材料

EPA-TG25 胶丸,日本产。DHA 胶丸,禹王集团制药厂生产。多烯康胶丸,福山永达生化制药公司生产。DHA 散装,禹王集团制药厂生产。市售花生油。市售芝麻油。鳕鱼全鱼粉。自制鳕鱼鱼油。

1.2 TBA 价的测定

原理: 脂质过氧化降解产物——丙二醛在酸性条件下, 与 TBA 试剂作用生成红色色素, 该色素在 530nm 处有最大吸光值。

试剂的配制: 称取硫代巴比妥酸 0.67 克, 加蒸馏水, 在热水浴上加温溶解, 稀释至总量为 100 毫升, 后加 36% 醋酸 100 毫升。此试剂现用现配。

操作步骤: 准确称取鱼油及 PUFA 样品 10~200 毫克或植物油样品 3 克左右, 用 10 毫升苯溶解, 倒入 100 毫升分液漏斗中, 用苯洗净称量瓶一并倒入, 加入 10 毫升 TBA 试剂, 密塞剧烈振荡 2 分钟, 放置。待溶液分为二层后, 取水层 10 毫升于试管内, 把试管插入沸腾的水浴中加热 30 分钟, 取出试管冷却至室温后倒入比色皿内, 用 723 型分光光度计在 330~800nm 下扫描, 绘出可见光吸收光谱图, 并打印出在 530nm 处的吸光值。

1.3 计算方法

$$\text{TBA 价} = \frac{\text{样品吸光值} - \text{空白吸光值}}{\text{样品重量}(\text{mg})} \times 10^3$$

2 实验结果

2.1 试验样品主要组成成分

试验所选用的鱼油、植物油及 PUFA 样品的主要组成成分分析结果列于表 1。其中脂肪酸含量除鳕鱼全鱼粉为 176mg/g 外, 其它样品均高于 950mg/g; 植物油样品中没有检出 DHA、EPA, 而几种 PUFA 样品中这两种成分的含量高达 700mg/g 以上。为了防止脂肪酸氧化, PUFA 样品中添加了 V_E , 植物油样品含有较多的天然 V_E , EPA-TG25 样品中添加了 50mg/g 的大豆磷脂, DHA 胶丸样品中添加了 0.2mg/g 的 BHT。

表 1 试验样品主要成分分析结果

Table 1 Results of the main composition analysis of the samples

代号	试验样品	脂肪酸 (mg/g)	DHA (mg/g)	EPA (mg/g)	V_E				PUFA (mg/g)	大豆磷脂 (mg/g)	BHT (mg/g)
					α	β	γ	δ			
A	EPA-TG25	TG 940	120	250	960	0	0	0	550	50	0
B	多烯康	M 960	M 420	M 250	960	0	0	0	M 935	0	0
C	DHA(胶丸)	M 960	M 470	M 230	960	0	0	0	M 950	0	0.2
D	芝麻油(陈)	TG 938	0	0	6.0	0.3	5.4	0.5	426	0	0
E	芝麻油(新)	TG 938	0	0	6.0	0.3	5.4	0.5	426	0	0
F	花生油(新)	TG 974	0	0	7.4	0.2	1.2	0.1	342	0	0
G	鳕鱼全鱼粉	TG 176	20	15	0	0	0	0	41	0	0
H	DHA(散装)	M 960	M 470	M 230	960	0	0	0	M 950	0	0
I	DHA(散装)	M 960	M 470	M 230	960	0	0	0	M 950	0	0
J	鳕鱼鱼油	TG 930	230	156	0.1	0	0	0	490	0	0

注: 1. TG—脂肪酸甘油酯; M—脂肪酸甲酯。2. 样品 H—2℃避光隔氧存放 10 日; 样品 I—2℃避光存放 6 个月。

2.2 试验样品的 TBA 价及 TBA 色素吸收光谱图

A~J 试验样品的 TBA 价测定结果与 TBA 色素吸收光谱图见表 2、图 1、图 2、图 3 和图 4。其中鱼油及其 PUFA 产品和鱼粉的 TBA 价在 4.01~11.6 之间, 鳕鱼鱼油的 TBA 价高达 11.6。芝麻油、花生油等植物油的

TBA 价在 0.02~0.27 之间, 两类样品的 TBA 价相差几十倍甚至近千倍。从图 2、图 3 和图 4 的 TBA 色素吸收光谱图可见, 样品都在 530nm 处有吸收峰, 其中芝麻油样品 D 和 E 还有另一吸收峰在 450nm 处。

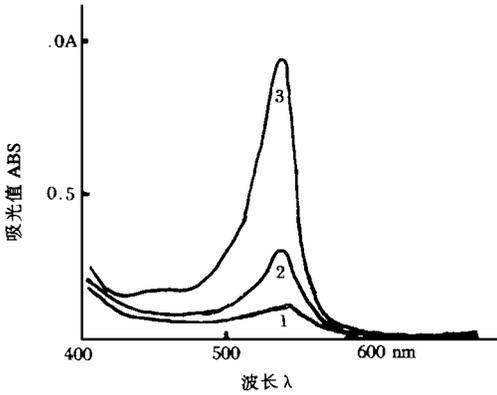


图 1 日本产 EPA-TG25 的 TBA 色素吸收光谱

Fig.1 Absorption spectrum of Japanese EPA-TG25 TBA pigment

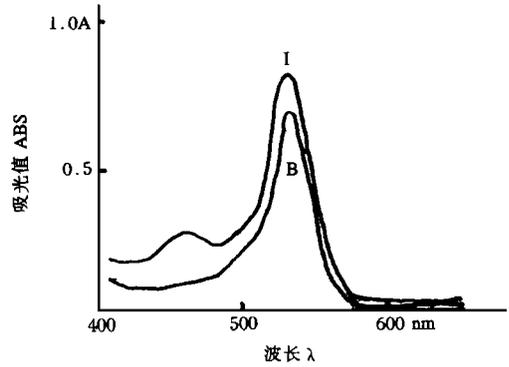


图 2 样品 B 与样品 I 的 TBA 色素吸收光谱

Fig.2 Absorption spectrum of samples B and I TBA pigment

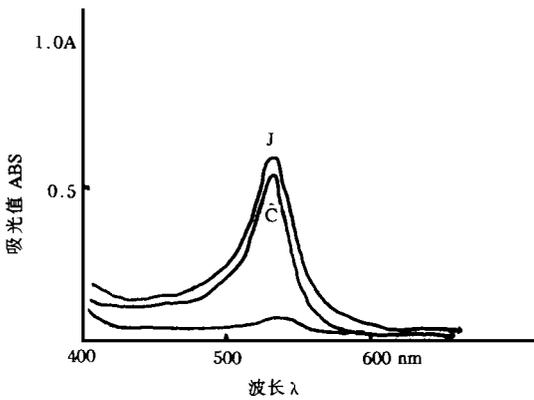


图 3 样品 C 与样品 J 的 TBA 色素吸收光谱

Fig.3 Absorption spectrum of samples C and J TBA pigment

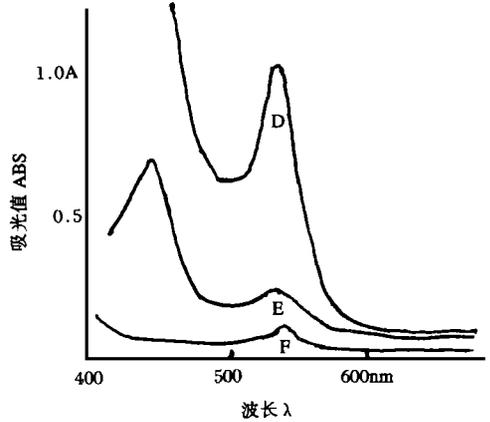


图 4 几种植物油的 TBA 色素吸收光谱

Fig.4 Absorption spectrum of different vegetable oil TBA pigment

表 2 试验样品的 TBA 价及 POV 测定结果

Table 2 TBA value and POV of the samples

试验样品	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
取样重量 (mg)	35.0	61.0	74.7	3 411	3 120	2 899	88.0	182	180	50.0
空白吸光值	0.13	0.15	0.10	0.08	0.08	0.08	0.07	0.10	0.10	0.13
样品吸光值	0.32	0.61	0.63	1.00	0.22	0.13	0.20	0.83	0.83	0.71
TBA 价	5.43	7.54	7.1	0.27	0.03	0.02	1.42	4.01	4.06	11.6
POV (meq/kg)	4.5	5.1	3.8	3.8	0.2	0.3	0.3	4.8	40.8	-

2.3 试验样品 POV 与 TBA 价的对照

鱼油 PUFA 早期过氧化产物主要为羟基过氧化物[张利民, 1993]。鱼油 PUFA 产品生产过程通常是在无

氧情况下进行,并经多次分馏、加温、提纯,其羟基过氧化物含量大部分已降到 5meq/kg 以下,其中一部分羟基过氧化物经分离提纯已排除,一部分被进一步氧化降解为酮醛类[郭学平和张天民,1988]。产品的 POV 虽都小于 5meq/kg,符合食品及药品卫生要求,但其 TBA 价与植物油相比相差非常大(表 2)。

3 讨论

3.1 样品的 TBA 价测定结果比较

检测结果表明,各种海产鱼油及其 PUFA 样品的 TBA 价都很高,无疑这些样品中含较高浓度的丙二醛,日本产 EPA-TG25 胶丸、禹王集团“DHA”(胶丸)、福山“多烯康”(胶丸)的 TBA 价分别为 5.43、7.1、7.54。鱼是鱼油、禹王集团“DHA”(散装)的 TBA 价分别为 11.6 和 4.01。而贮存一定时间的花生油和香油的 TBA 价仅为 0.02 和 0.03,即使严重酸败香油的 TBA 价也仅为 0.27。海产鱼油及其 PUFA 产品的 TBA 价高出正常食用植物油百倍乃至近千倍。这主要是由于海产鱼油自身缺乏抗氧化有效成分及其脂肪酸结构的差别。目前我国用于 PUFA 产品生产的主要原料是鱼粗制鱼油中所含的天然抗氧化剂维生素 V_E 含量仅为 0.1mg/100g,而且主要为抗氧化能力较弱的 α 型,抗氧化能力较强的 β 、 γ 、 δ 型含量几乎为零,与植物油相比差别很大,如芝麻油每百克样品中则分别含有 0.3、5.4、0.5 毫克(表 1)。这类天然抗氧化剂的存在,无疑对其自身的抗氧化能力起到了决定性的作用[王建中,1992]。与植物油相比,大部分鱼油中 V_E 等天然抗氧化剂含量较少,但并非所有的海产鱼油都如此,比如飞鱼油、鲑鱼卵油等均大量含有这类物质,据测其 V_E /PUFA(mg/g)值分别高达 10.45、26.7,因而这些鱼油的抗氧化能力特强,即使长期存放亦不易发生氧化酸败,并且可与其他鱼油混合,提高其他鱼油的抗氧化能力。由表 1 可知,生产厂家为了提高 PUFA 产品的抗氧化能力,在产品中添加了 V_E ,但 β 、 γ 和 δ 型的甚少。从海产鱼油的脂肪酸组成看, $n-3$ 多价不饱和脂肪酸的含量较高,以鱼是鱼油为例,其多价不饱和脂肪酸与饱和脂肪酸的含量比(P/S)为 1.06,多价不饱和脂肪酸中 $n-6$ / $n-3$ 的比为 0.1,与之相比,植物油如花生油的 P/S 比及 $n-6$ / $n-3$ 比则分别为 1.60、156.0[山口迪夫,1992]。从分子结构上看: $n-3$ 系列多价不饱和脂肪酸如 DHA、EPA 等,其不饱和双键之间大都包含有三个碳原子。EPA 的分子结构式为: $CH_3-(CH_2-CH=CH)_5-(CH_2)_3-COOH$; DHA 的分子结构式为: $CH_3-(CH_2-CH=CH)_6-(CH_2)_2-COOH$, 它们的共同特点是分子中都含有多个 $-CH_2-CH=CH-$ 基团,该基团中的 $-CH_2-$ 基,由于受双键影响,比较活泼,易被氧化成 $\dot{C}H-CH=CH-$ 型自由基,它更加不稳定,遇氧生成氢过氧化物,亦可使另一 $-CH_2-CH=CH-$ 基团生成新的 $\dot{C}H-CH=CH-$ 自由基,如此循环,使更多的 PUFA 分子发生氧化。由于这些化合物很不稳定,极易分解为短链化合物,如酮、醛类,对 $n-3$ 系列多价不饱和脂肪酸来说,形成丙二醛的可能性则非常大。若仅以此时产品的 POV 评价其过氧化程度是不妥的。产品中过氧化降解最终产物酮、醛类,随着贮存时间的延长不断积蓄增加。尽管海产鱼油及其 PUFA 样品 A、B、C、H、I、J 与植物油样品 D、E、F 的 POV 相差无几,但 TBA 价悬殊甚大(表 1、表 2)。表明海产鱼油 PUFA 制品不仅比植物油更易氧化,而且其含有的 $n-3$ 系列 PUFA 较之植物油含有的 $n-6$ 系列 PUFA 分解形成丙二醛的可能性大得多。从图 4 看,芝麻油样品 D 和 E 的 TBA 色素吸收光谱曲线在 450 nm 处均有较大吸收峰,这主要是由植物油中的 $n-6$ PUFA 的氧化降解产物烷醛、烯醛和 2,4-二烯醛与 TBA 结合,产生的一种黄色色素所致[Fenneema,1991 年中译本]。对植物油来说,仅以其在 530nm 处的 TBA 价评价其氧化程度是不全面的。

3.2 丙二醛对鱼油及其 PUFA 产品质量的影响

最近的研究资料表明:丙二醛对人体正常细胞膜有破坏作用,并有致畸致癌之虞。根据本试验测定的结果,鱼油及其 PUFA 产品都含有丙二醛,其含量比正常植物油高出百倍乃至近千倍(表 2),日本产的 PUFA 产品中也含有此类物质,只是含量稍低罢了。故应考虑鱼油及其 PUFA 产品的毒副作用,避免过量服用,生产过程及储藏中尽可能防止丙二醛的产生。表示丙二醛含量相对多少的 TBA 价,其测定方法灵敏度很高,重现性好,能够正确反应鱼油及其 PUFA 产品的氧化程度,但由于脂肪酸过氧化降解产物成分比较复杂,定量测

定鱼油丙二醛含量有一定难度,加之 TBA 价的测定方法及表示方法不统一,故目前尚未规定鱼油及其 PUFA 产品 TBA 价上限确切值。

随着人们对 DHA、EPA 等 PUFA 产品的保健功能与作用的逐渐认识和理解,鱼油及其 PUFA 产品的消费量会越来越大。有关资料统计表明,目前国内该类产品的生产厂家已有十余家,仍有发展趋势,而所采用的原料主要为鱼粉生产的副产品鱼油,大部分已严重氧化,虽生产过程中去除了其中的过氧化物,但其过氧化降解产物并不能有效去除,它们对产品品质的影响不容忽视。有效地抑制丙二醛及其他过氧化降解产物的生成并非易事,应引起生产厂家的足够重视。产品中丙二醛及其他过氧化降解产物的含量达到多少会对人体造成损害,有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 王建中,1992.鱼油的加工技术与应用.水产加工技术文集,134~ 158。
- [2] 杨貌端,1994.食用油脂过氧化脂质快速测定法.食品与发酵工业,(3): 57~ 59。
- [3] 张利民,1993.多脂鱼抗氧化性能研究.食品科学,(8): 9~ 12。
- [4] 郭学平、张天民,1988.鱼油多烯脂肪酸的研制.海洋药物,(3): 4~ 7。
- [5] 山口迪夫,1994.日本食品成分表,375~ 388.医齿药出版株式会社(东京)。
- [6] 铃木平光,1991.鱼を食べると头が良くなる页,厚生阁(东京)。
- [7] Fennema O. R. (王 璋等译),1991.食品化学 111~ 117.中国轻工业出版社(京)。

1997 年度《水产学报》征订启事

《水产学报》是中国水产学会主办的水产科学技术的学术性刊物。主要刊载渔业资源、水产养殖和增殖、水产捕捞、水产品保鲜与综合利用、渔业水域环境保护、渔船、渔业机械与仪器以及水产基础研究等论文、调查报告、研究简报、评述与综述。并酌登学术动态和重要书刊的评价。

本刊为季刊,国内外公开发行。每期单价 9.00 元,全年共 36 元。国内统一刊号: CN31-1283/S。邮发代号 4-297。读者可在当地邮局订阅,也可直接汇款到编辑部订阅。编辑部通讯地址:上海市军工路 334 号第 48 号信箱,邮编 200090。

联系电话: 65432965 或 65431090-232。。