

复合增效抗氧化剂 对降低猪油贮存中脂肪氧化的影响

杨 哲 卢豪良 蔺晓丽

1. 湖南农业大学 410128; 2. 厦门大学生命科学学院 361199;
3. 厦门牡丹饲料发展有限公司 361199

摘要: 油脂抗氧化剂的使用对于保证油脂及富含油脂饲料的品质及延长贮存时间有重要的意义。本文研究了目前广泛应用的单体饲料抗氧化剂及复合抗氧化剂对动物性油脂猪油的抗氧化性能。结果表明:相对于单一组分抗氧化剂,复合抗氧化剂各成分之间的协同增效作用提高了抗氧化性能,对延长油脂贮存时间有显著的提高,采用复合抗氧化剂也是降低使用成本的有效途径之一。

饲用油脂、饲料内的脂类化合物、维生素、微量元素等物质在储存过程中受环境因素的影响而不断的进行氧化反应,造成饲料营养价值降低、储存期缩短和适口性下降。氧化作用常导致饲料酸败、蛋白质破坏和色素氧化,养殖动物食用氧化的饲料常常导致氧化应激。氧化应激指由机体产生的活性氧(reactive oxygen species, ROS)所介导,氧化与抗氧化物质失衡而引起的组织细胞氧化损伤。氧化应激产生过程中,多种酶的表达和活性发生改变,如NADPH氧化酶、黄嘌呤氧化酶、醛脱氢酶、超氧化物歧化酶等,导致ROS的聚集。氧化应激可以直接引起细胞坏死,也可以通过激活氧化还原信号途径引起细胞坏死、衰老和凋亡等。饲料抗氧化剂能抑制氧自由基产生,减少DNA的氧化损伤,降低油脂过氧化,改善动物体内抗氧化防御体系。目前国内外已将抗氧化剂广泛应用于饲料的贮存中,如丁羟基茴香醚(BHA)、乙氧喹(EMQ)、二丁基羟基甲苯(BHT)及特丁基对苯二酚(TBHQ)等酚类物质对防止油脂氧化酸败有一定效果,但是各种抗氧化剂单独使用时往往不能满足要求且成本较高。本文在几种抗氧化剂单体的基础上通过复配发挥其协同增效作用,研究了几种新型的油脂抗氧化剂在不同油脂中的抗氧化性能,旨在为饲料油脂及饲料产品贮存提供新的思路。

1 实验与方法

1.1 原料

实验用油脂:猪油,市售,用新鲜猪板油熬制备用。抗氧化剂:BHA、BHT、EMQ、TBHQ均为国产,添加量为0.015%。柠檬酸、EDTA采购自上海国药集团。

1.2 主要试剂

三氯甲烷,冰醋酸,碘化钾,无水乙醇,硫代硫酸钠,重铬酸钾,柠檬酸,可溶性淀粉均为AR级试剂。

1.3 主要设备

DHG-9070A型电热恒温鼓风干燥箱:上海精宏实验设备有限公司;TB-214型电子天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司

1.4 实验方法

实验油脂中添加0.015%的不同抗氧化剂,置于 $60^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的电热恒温培养箱中进行强制氧化,定时取样测定其过氧化值,并设置不加抗氧化剂的对照组。同时,以过氧化值(POV值)达 $12\text{ meq}\cdot\text{kg}^{-1}$ 所需时间为诱导时间,计算抗氧化剂的抗氧化系数。猪油的POV值按照GB/T 5009.37-2003方法测定。

2 结果与讨论

2.1 猪油油脂的自氧化过程

油脂发生氧化反应很重要的途径之一是在外界催化剂如:热、光和金属离子等的作用下首先引

起脂类分子形成自由基(R·), 自由基与氧反应生成过氧自由基(ROO·), 过氧自由基与脂类分子反应形成氢过氧化物和新的自由基, 而引起链式反应。

油脂的自氧化如图 1 所示。在氧化初期, 油脂处于诱导阶段, 其 POV 值变化速率较缓慢。油脂贮存过程中, 过氧化值随温度、时间的增加而增大, 高温影响在短时间内能极大提高油脂氧化速率。因此, 较低温度保存是降低油脂氧化速率和延长贮藏时间的有效措施之一。

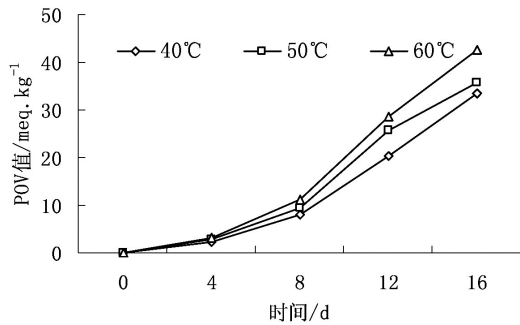


图 1 不同温度猪油 POV 值的变化

2.2 单一抗氧化剂对猪油油脂抗氧化效果

动物脂肪在贮运过程极易氧化酸败, 当前饲料加工行业提高抗氧化性能的措施主要有改进贮藏条件、使用脱氧剂或添加抗氧化剂等技术进行处理。添加饲料抗氧化剂是一种简便、有效、经济的途径。目前, 国内外常用的饲料油溶性抗氧化剂主要有乙氧喹(EMQ)、二丁基羟基甲苯(BHT)和丁基羟基茴香醚(BHA)。其中 EMQ 抗氧化效果好, 但因其氧化产物颜色较深易使饲料变色, BHT 和 BHA 则在安全性评估上尚有较大异议。本实验选择食品级 EMQ、BHA、BHT 和 TBHQ 共 4 种抗氧化剂及其复配组合, 实验温度为 60°C 下, 研究其对猪油油脂抗氧化性能的影响, 结果如图 2 所示。

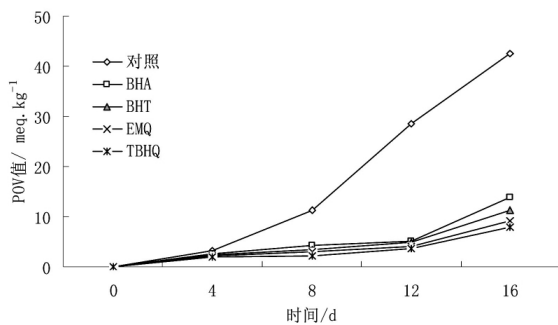


图 2 单一抗氧化剂(添加量 0.015%)对猪油 POV 值影响

由图 2 可知: 在 60°C 处理温度下, BHA、BHT、EMQ 和 TBHQ 实验组的 POV 值均低于对照组, 尤其是 TBHQ 组的 POV 值远低于对照组。BHT 在 16 天时过氧化值超过 12 meq·kg⁻¹, 显示其对猪油油脂抗氧化效果不理想, EMQ 和 TBHQ 均有较好的抗氧化效果, 各种单一成分抗氧化剂的抗氧化作用的大小表现为: TBHQ>EMQ>BHT>BHA。

2.3 复配抗氧化剂对动物性脂肪来源猪油抗氧化性能的影响

国内外大量的研究表明复合抗氧化剂的抗氧化效果将优于单一抗氧化剂。根据上述实验结果, 本实验选择抗氧化效果最为明显的 TBHQ、EMQ、BHT 进行复配(1:1), 探讨其综合抗氧化能力, 进而提高抗氧化效果, 根据预实验, 在 60°C, 16 天的时间内, 添加量为 0.015% 与 0.02% 复合抗氧化剂其抗氧化能力没有显著差异, 因此本实验选用添加量为 0.015% 在 60°C 下, 进行抗氧化效果实验, 结果如图 3 所示。由图 3 可知: 复配抗氧化剂的添加, 抗氧化效果均优于单一成分。在复配的各种成分中, EMQ 与 TBHQ 复配效果在实验期间其 POV 值均小于 5 meq·kg⁻¹, 在所有研究组合中表现最优。在诱导阶段初期加入一定量抗氧化剂可在很大程度上延缓油脂氧化的发生。对样品在热作用下, 维持 10d 左右开始进入诱导期, 12d 之后氧化速度骤变, 而复合抗氧化剂由于各单体之间以及与螯合剂-柠檬酸的协调增效作用, 在 16d 更加明显地表现出强有力的抗氧化能力。

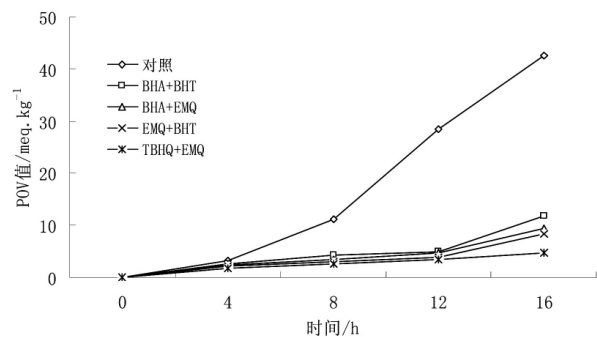


图 3 不同复合抗氧化剂(0.015%)对猪油的抗氧化效果

2.4 增效剂对复合抗氧化剂的协同增效及其抗氧化能力比较

当酚型抗氧化剂和一种酸性物质混合使用时, 具有显著的抗氧化效果, 称为增效效应。选择柠檬酸和 EDTA 作为增效剂, 添加量为 0.02%。分

别考察其对TBHQ与EMQ复配而成的复合抗氧化剂的协同作用,在60℃条件下进行抗氧化效果实验结果见图4。由图4可知:柠檬酸和EDTA都对EMQ与TBHQ复合抗氧化剂表现出协同增效作用。且柠檬酸与EDTA共同的增效作用大于柠檬酸作为单一增效剂。其原理可能是EDTA与柠檬酸通过捕获过氧化自由基,与金属离子形成螯合物,减少金属离子对油脂氧化的催化活性,阻断自由基链式反应,从而抑制油脂氧化。

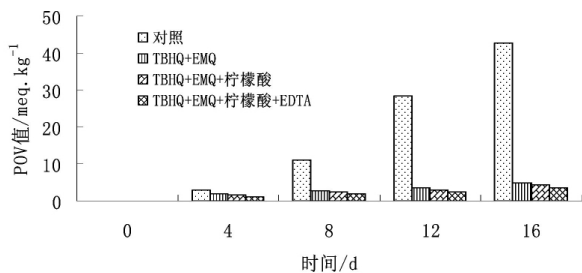


图4 增效剂对复合抗氧化剂抗氧化能力影响

2.5 不同抗氧化剂对油脂抗氧化效果的比较

不同抗氧化剂对油脂抗氧化效果的比较如表1所示。新鲜猪油的起始过氧化值较低,在加入一定抗氧化剂后,自由基氧化的诱导期较长(即使对照在前10d也无明显变化)。对于初始过氧化值较低的新鲜猪油,在自由基链式反应发生前期加入适量抗氧化剂大大抑制了自由基的生成,在很大程度上减轻了脂类氧化,延长了油脂的储存时间。因为早期油脂中氧化脱氢的脂肪自由基的量极少(过氧化值低),加入抗氧化剂提供氢使脂肪自由基还原到脂肪原来状态,从而终止了脂肪继续氧化。

另一方面抗氧化剂也可以与已生成的过氧化自由基作用使之生成氢过氧化物,终止新的脂肪自由基的生成,从而终止脂肪继续氧化。实验研究了单一抗氧化剂、复合抗氧化剂以及增效剂使用对猪油油脂抗氧化效果,结果如表1所示。表1的结果显示,复合抗氧化剂的抗氧化系数大于单一抗氧化剂,而增效剂能有效增强抗氧化剂的抗氧化系数,当增效剂选用柠檬酸钠与EDTA复合时,

表1 不同处理抗氧化剂抗氧化效果

处理	POV 值 ≥ 12 meq kg ⁻¹ 时间/h	抗氧化系数
对照	120	1
BHA	192	1.6
BHT	228	1.9
EMQ	300	2.5
TBHQ	408	3.4
TBHQ+EMQ	456	3.8
TBHQ+EMQ+柠檬酸	552	4.6
TBHQ+EMQ+柠檬酸+EDTA	744	6.2

TBHQ与EMQ复合抗氧化剂具有良好的抗氧化性能,抗氧化系数为6.2显著优于其他抗氧化剂。

3. 结论

动物性脂肪来源猪油油脂容易氧化酸败,温度和时间的变化对该油脂自氧化具有显著的影响,在诱导阶段初期加入一定量抗氧化剂可在很大程度上延缓油脂氧化的发生。复合抗氧化剂与增

效剂配合能显著的提高油脂的抗氧化能力,当组合为0.015%的TBHQ+0.015%EMQ+0.02%柠檬酸+0.02%EDTA组成的抗氧化剂,抗氧化效果明显。添加复合抗氧化剂是延长饲用油脂贮存时间的有效措施之一。

参考文献(略)