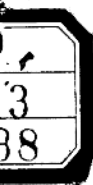


水产科技译丛

水产油脂及水产加工品 的氧化与抗氧化剂

露木英男著



中华人民共和国
水产部 东海水产研究所

水产科技译丛

水产油脂及水产加工品
的氧化与抗氧化剂

露木英男 著

张楚青 译

东海水产研究所
国外科技资料编译室
1963年4月

內 容 簡 介

本文介紹了各种抗氧化剂的性質、构造和抗氧化力，以及日本現在准許使用的几种抗氧化剂的使用范围与用量，闡述了水产油脂氧化和水产品油燒的机制和防止的方法，可供水产加工研究和生产上参考。

目 录

I. 緒言	1
II. 抗氧化剂的种类	1
(1) 合成抗氧化剂	2
(2) 天然抗氧化剂	5
(3) 許可使用的抗氧化剂	9
III. 水产油脂的氧化及防止法	10
(1) 水产油脂的自动氧化	10
(2) 水产油脂的风味衰退	11
(3) 水产油脂的氧化防止	11
(4) 水产动物肝油的氧化防止	14
(5) 人造奶油的氧化防止	15
IV. 水产品的油烧及防止法	15
(1) 水产品的油烧	15
(2) 水产品中含有脂肪的变色机制	16
(3) 水产品的油烧防止法	17
V. 抗氧化剂的使用法	22
参考文献	24

I. 緒 言

油脂的氧化現象称为油脂的酸敗或变敗，特別如魚油、鯨油及水产食品中含存的脂肪，其构成的脂肪酸，因不飽和程度較高，酸敗的程度亦較为显著。而人造奶油及魚肝油中的維生素A遂因而是而被破坏并发生惡臭而酸敗。近年来对于这等现象应用微量的抗氧化剂（或称氧化防止剂）可以防止某种程度的氧化。但抗氧化剂的防止氧化力加强时，制品易于着色，并且对人体有害的物品都須避免，不能使之实用化。抗氧化剂的理想条件是：（1）必須无味、无臭、无毒；（2）价格低廉；（3）对制品不着色；（4）在低浓度中有效；（5）在油中易溶而难溶于水的物品并使用簡便；（6）不易揮发及有較大的稳定性等。

如前所述，水产品中的油脂，因含有高度不飽和脂肪酸較多，所以在空气中易起自动氧化。由于油脂的酸敗而使水产品的品质低下，并在色、香、味等方面都呈现惡化現象，从业者称为油烧。油烧与腐敗是水产加工业的两个重要問題。近年来发見的各种抗氧化剂，多有应用于防止水产油脂的酸敗及水产食品的油烧方面，且已证明其有效；因此現就各种水产制品应用抗氧化剂，对于腐敗及油烧的防止方法，进行研究。著者就水产油脂酸敗的机制、水产食品油烧的机制、抗氧化剂及应用抗氧化剂防止水产品的氧化概述于次。

II. 抗氧化剂的种类

一般說来，防止油脂的氧化比促进其氧化虽应用較广，但內容是很复杂的。許多有机化合物，特別如油脂在空气中具有氧化的性质，其氧化的程度，除物质的化学构造外，并受到共存物质、光綫、溫度等环境条件的极大影响。自动氧化的研究比应用化学

药品氧化的研究较为困难，其理由是因外界的条件，非但自动氧化的进行速度各异，而且反应的性质与氧化生成物等亦起着变化。例如油脂中添加某种物质时，在 100°C 的高温中显示有氧化防止力，而在常温中非但完全毫无防止的能力，而且相反的具有促进氧化的作用。亦有加入少量抗氧化剂时具有防止的能力，如果多量加入则反而促进其氧化。对于这等现象，非明了自动氧化机制的本质是不能阐明的。对于自动氧化尚存在着许多未解决的问题，故防止水产制品的自动氧化及防止品质降低的必要性，是当前摆在我們水产界之前的现实而重要的问题。

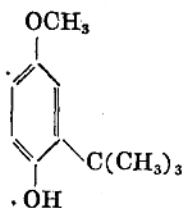
现在已有许多抗氧化剂制品在市场上发售，但效力则因各种条件而不同，并不是万能的；因此是否适合，必需加以选择，这也是重要问题之一。

近年来从天然物中分离出的抗氧化剂，鉴定其构造有很大的进步。另一方面，合成品的研究亦不断的进行。现在欧洲对于抗氧化剂尚未达到积极的实用化，而在美国及加拿大则食用油脂的防止氧化已广泛的利用。抗氧化剂的研究，在20年前就已进行各种试验，本报告将就最近的情况作简单的介绍。

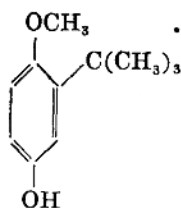
(1) 合成抗氧化剂

(a) BHA (丁基-羟基-茴香醚, Butylhydroxyanisole)

BHA 有 2 个异构体，即：2-丁基-4-羟基-茴香醚与3-丁基-4-羟基-茴香醚二种。



3-丁基-4-羟基茴香醚



2-丁基-4-羟基茴香醚

BHA 易溶于油脂及乙醇中，于水中则殆不溶解，认为并无毒性，所以最近在各方面都广为利用，是一种极为优良的合成抗氧化剂，其加入量为0.01~0.02%左右。BHA 的商品 Sustane, Sustane 1-F 及タイリヨ-A等，其中加入辅助剂桔酸丙酯与檸檬酸出售者，称为 Sustane 3-F 及 Sustane 3。

i. Sustane 3-F: BHA67%，桔酸丙酯20%，檸檬酸13%，作成片状。

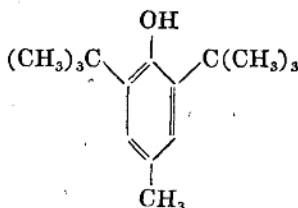
ii. Sustane 3: BHA20%，桔酸丙酯6%，檸檬酸4%，混入70%丙二醇中。

其他尚有 Sustane 6 的物品，则以 BHA18%，BHT(参照下文)22%，棉子油60%混合后，在150°F中溶解的。上述的任何一种，加入油脂中的量都为0.01~0.02%左右。

BHA 中3-异构体比2-异构体的防止氧化力为优，其两种的混合品亦称 BHA，一般前者含有90%以上，Sustane 1-F 含有3-异构体94%以上。最近 BHA 的乳剂（商品名 Sustane 乳液或タイリヨ-ダイヤ），多使用于水产干制品、盐渍品、冷冻品的油烧防止。

(b) BHT (丁基-羟基-甲苯，二-特-丁基-羟基-甲苯，Di-tert-butylhydroxytoluene)

BHT 亦可称为2,6-di-tert-butylhydroxytoluene(DBPC)，有如下的构造式： 2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚



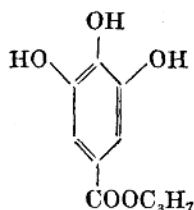
BHT(2, 6-二-特-丁基-羟基-甲苯)

BHT 与 BHA 同样是极强的抗氧化剂，且价格低廉，因此近年来亦多应用；但 BHT 在氧化进行中有易于着成黄色的缺点。BHA 与 BHT 的混合物，即前述的 Sustane 6 与两者相比则抗氧化力稍为优些。

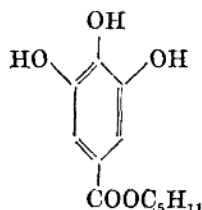
BHT 的商品有 BHT, タイリヨ-T, Flakes, Ionol 等，最近造成与 BHA 混合的乳液及タイリヨ-ダイヤ 等的商品，使用于水产制品的油烧防止。

(c) 桔酸的烷基酯

作为桔酸酯使用的物品，有桔酸丙酯、桔酸异戊酯、桔酸辛酯、桔酸十二烷酯等，任何一种都具有较强的防止氧化能力；如有微量的铁或铁盐存在，则其自身即行变色，有使制品易于着色的缺点。大岛氏等⁽¹⁾合成各种桔酸的丙基酯，研究此等酯的防止氧化的效果，则桔酸异丙酯、桔酸月桂丙酯、桔酸异戊酯、桔酸异丁酯等都是有效的。现在桔酸丙酯（以下简称 PG）与桔酸异戊酯（以下简称 IAG）已经成为实用化的抗氧化剂，其加入量已有许多人进行过研究。根据著者⁽²⁾的研究，使用 PG 时 0.01~0.02% 的用量并不充分有效，必须加至 0.05% 才有充分的效力。



桔酸丙酯(PG)

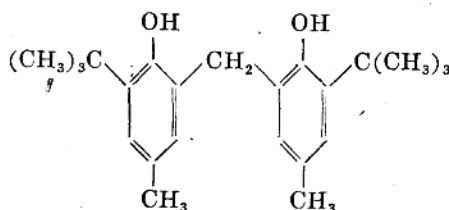


桔酸異戊酯(IAG)

PG 的商品名称为 Propyl gallate, IAG 的商品名称为 Linton, Linton C (IAG80%, 檸檬酸20%)。

(d) 抗氧化剂2246 (2, 2'-二羟基-3, 3'-二-特-丁基-5, 5'-二甲基二苯甲烷, 2, 2'-dioxy-3, 3'-di-tert-butyl-5, 5'-dimethylidiphenylmethane)

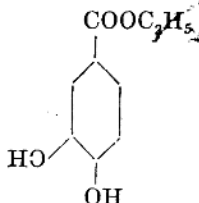
此为美国氰胺公司 (American Cyanamide CO.) 出品, 其抗氧化性比 NDGA (参照下文) 为优⁽³⁾而毒性则较弱⁽⁴⁾。



抗氧化剂2246

(e) 乙基原儿茶酸盐 (Ethyl protocatechuate)

此种抗氧化剂 (以下简称 EP) 是由日本高妙香料公司制造的。其构造式如下。油脂中加入量为 0.01~0.02%, 易溶于乙醇, 在水中亦略能溶解。对人造奶油中维生素 A 的防止氧化有较弱的效力。用 Ethyl protocatechuate 的商品名称出售。



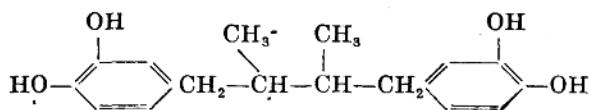
乙基原儿茶酸盐 (EP)

以上所举的是主要的合成抗氧化剂, 田村氏等⁽⁵⁾曾合成许多抗氧化剂, 并研究其抗氧化的效力。

(2) 天然抗氧化剂

(a) NDGA (原二氢愈疮酸, Nordihydroguaiaretic acid)

此种抗氧化剂系在美洲的沙漠地方所产的 *Larrea divaricata* 中得来的, 有如下式的构造, 加入量在 0.01% 左右时有很强的抗氧化力。

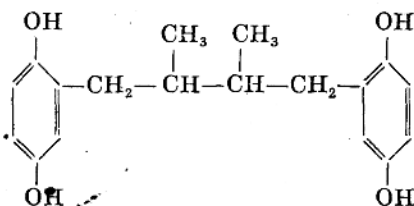


原二氢愈疮酸(NDGA)

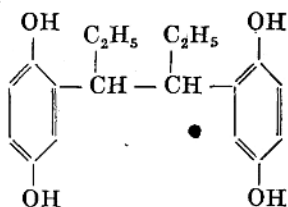
NDGA 稍有不快的臭气及色泽而并无毒性,因此在美洲广为使用。NDGA 在油脂中的溶解度较低,因此用溶解于乙醇及醋酸中的物品加入,与油脂一起加热至100°C以上使其溶解。

胜井氏等⁽⁶⁾合成与 NDGA 类似的物品,如氢醌-NDGA [1,4双(2,5二羟基苯)-2,3二甲基丁烷]及氢醌-己雌酚[3,4-双-(2,5二羟基苯)-己烷]等,谓比 NDGA 的抗氧化力强些。

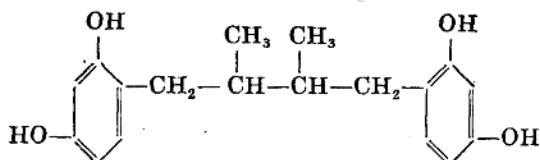
但与此有同样构造的间苯二酚-NDGA 及 p-甲酚-NDGA 与 NDGA 相比,则其抗氧化力是极弱的⁽⁶⁾。



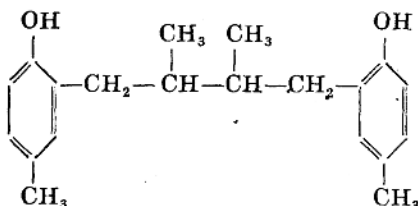
氢醌-NDGA (Hydroquinone-NDGA)



氢醌-己雌酚(Hydroquinone-hexestrol)



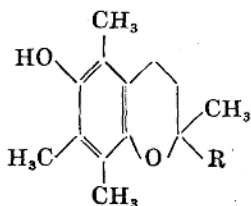
間苯二酚-NDGA (Resorcin-NDGA)



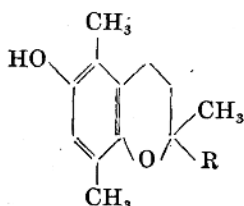
p-甲酚-NDGA (p-Cresol-NDGA)

(b) 生育酚 (Tocopherol = 維生素E)

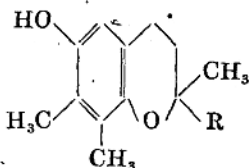
在植物油中分佈甚廣，有一定的防止氧化效果。生育酚中有 α ， β ， γ ， δ 四種，其生理的效果（抗不育性效果）是以 α 型最強，它們的比例為100:30:20:1，而其防止氧化的能力則相反，為 $\delta > \gamma > \beta > \alpha$ 。



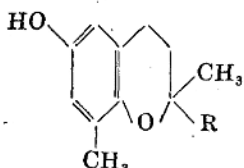
α -生育酚



β -生育酚



γ -生育酚



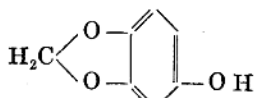
δ -生育酚

生育酚是使油脂硷化用乙醚抽出而在不硷化物中濃縮的。这种抗氧化剂因在普通的植物油及其硷化油中已有含存，所以虽用人工的生育酚加入，亦不能防止油脂的氧化。但水产油脂中，因并不含存生育酚，因此如加入 0.03~0.1% 則具有防止氧化的效果；如果加入量超过 0.1%，則相反的具有促进氧化的能力。用多量的生育酚加入时，則其自身氧化而发生副反应，这恐即是促进氧化的原因。如前所述，生育酚的抗氧化力为 $\alpha < \beta < \gamma < \delta$ 的顺序，而油脂中生育酚的氧化抵抗性为 $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ 是相互关連的。

生育酚的抗氧化力，比 BHA、BHT、桔酸酯、NDGA 等为劣，但因其具有无毒及不着色的特性，所以亦被应用。

(c) 芝麻酚 (Sesamol)

为胡麻油中含有的抗氧化物质，可以防止維生素A的氧化。根据小森氏的研究⁽⁷⁾，謂加入0.01%于油脂中，可以防止氧化。



芝麻酚

(d) 瘰癧树胶 (Gum guaiac)

是从瘰癧树中取得的，为最早被应用的抗氧化剂，因在油脂中的溶解度很低，所以最近已不大应用。

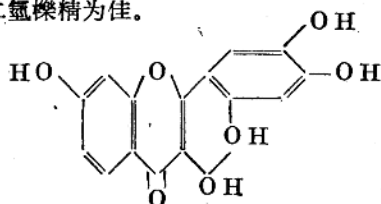
(e) Norconidendrin

是由以西部铁杉 (Western hemlock) 作为原料的亚硫酸木浆废液用乙醚抽出，得 Conidendrin，使在冰醋酸中与溴化氢作用，进行 1~2 次脱甲基，則成为 Norconidendrin。0.01~0.1% 的加入量显示有抗氧化的能力，比 NDGA 的效力弱得多，故每与檸檬酸、磷酸、抗坏血酸等配合使用。

(f) 槲精 (Quercetine) 及二氢槲精 (Dihydroquercetine)

是通常称为花旗松的木心及树皮中含存的物质。槲精中給以 2 个以上的氢則成为二氢槲精。用 0.03% 的加入量有較强的抗氧

化力。槲精虽比二氢槲精的抗氧化力为强，但因其有着成黄色的缺点，故以二氢槲精为佳。



槲 精

(3) 許可使用的抗氧化剂

現在日本卫生部所許可使用的抗氧化剂如下表所列：

表 1 食品中許可使用的抗氧化剂

抗 氧 化 剂	对 象	加 入 量
BHA	油脂及奶油 魚貝类干制品 魚貝類鹽漬品	1 公斤中 0.2 克以下
	魚貝類冷冻品	浸漬液 1 公斤中 1 克以下
BHT	油脂及奶油 魚貝类干制品 魚貝類鹽漬品	1 公斤中 0.2 克以下
	魚貝類冷冻品	浸漬液 1 公斤中 1 克以下
IAG	油脂及奶油 魚貝类干制品 魚貝類鹽漬品	1 公斤中 0.1 克以下
	魚貝類冷冻品	浸漬液 1 公斤中 1 克以下
PG	油脂及奶油	1 公斤中 0.1 克以下
EP	油脂及奶油	1 公斤中 0.5 克以下
NDGA	油脂及奶油	1 公斤中 0.1 克以下
癒瘡树胶	油脂及奶油	1 公斤中 1 克以下

此等抗氧化剂中，水产加工品及油脂（亦包括油脂制品）两方面可以使用的物质有 BHA、BHT 及 IAG 等 3 种，适用于油脂（油脂制品）的抗氧化剂，除 BHA 通用外，与水产加工有关的为 BHT、IAG、PG、EP 及 NDGA、瘰疮树胶等。

III. 水产油脂的氧化及防止法

关于油脂的自动氧化已经许多人的研究，谓这个反应是由于游离基的連鎖反应从而生成氢过氧化物的结果，这是在 20 年前研究的情况。近年来应用极谱及分光化学研究自动氧化的机制大为进步，现在氢过氧化物二次反应的重合与分解过程的研究，极为广泛。

(1) 水产油脂的自动氧化

水产油脂（鱼油、鲸油）与陆产动植物的油脂相比，其构成脂肪酸的不饱和度甚高，因此极易氧化。甘油酯的自动氧化机制，对其构成脂肪酸的甲基或乙基酯的氧化过程的研究，近年来已有惊人的进步。著者⁽⁸⁾现将研究结果的一部分简单介绍于次：起先激起反应的如热、光等的作用使成为双键或彼此隣接。由 α -亚甲基生成游离基。次则由共轭作用而成为共轭化，然后更与其他分子起連鎖反应，吸收非氧素分子而生成氢过氧化物。这种氢过氧化物經二次分解而造成羰基及羧基，更分解而成为低分子羰基化合物，如果在乙醇中，则因 C-C、C-G-C、C-O-O-C 等如桥样反应而重合。其二重結合的一部分亦有进行轉化的⁽⁹⁾。

鱼油自动氧化后即呈酸败现象而发生恶臭、变色及风味低落等，是由于如前所述分解物的生成所引起的。亚油酸酯的自动氧化则分解为挥发性的羰基化合物，现已确知为丙醛、*n*-戊烯、*n*-己醛等⁽¹⁰⁾。又如亚麻酸酯则分离出乙醛、丙醛、 α -戊烯、甲基、乙基甲酮、丁烯醛、己烷-3-二烯醇等样的物质及碳素数 5 的未知羰基化合物⁽¹¹⁾。野中氏等⁽¹²⁾从鳕油的自动氧化中检出乙醛、庚

醛、丁烯醛、壬二酸半乙醛、癸二酸半乙醛、二酮硬脂酸等，更从油酸的氧化物中检出有丙醛、庚醛、壬醛、壬二酸半乙醛及二酮硬脂酸，在亚油酸自动氧化物中检出乙醛、丙醛、庚醛、壬醛、癸醛、丁烯醛、壬二酸半乙醛、癸二酸半乙醛、二酮硬脂酸等。

(2) 水产油脂的风味衰退

水产油脂风味的衰退，是含有如亚麻酸及更高级的不饱和脂肪酸水产油脂等所习见的现象。究其究竟，恐在初期氧化时酸败所需的氧素量虽在1%以下，亦能发生不快的臭气，即使放在密闭容器中，其占着空间部分的空气与油中溶解的少量空气亦能害及其风味，在感官试验中，这种酸败的臭气与亚麻酸酯在自动氧化时发生的挥发性羰基化合物的臭气极相类似，以致成为亚麻酸风味衰退的原因，这是最为有力的论据。在德国则认为卵磷脂的变化是风味衰退的原因。此外尚有氮素化合物论⁽¹³⁾，不饱和化合物论⁽¹⁴⁾等。总之，现在对于风味衰退的原因，尚未充分阐明。

一般风味的衰退程度，分为如豆的气味→草的气味→油漆气味→鱼腥气味等逐渐增进的。吉富氏⁽¹⁵⁾的试验，以不含亚麻酸的油脂长期贮藏于密闭容器中，亦能发生臭气，因此所谓风味的衰退是很广泛的。一般来说，高酸价鱼油的油脂制品，易于引起风味衰退。

促进风味衰退的除空气、热及光等环境条件以外，恐在油脂中含有的微量物质例如钴、铜、铁等重金属以及各种氯化物等亦与之有关。据吉富氏⁽¹⁵⁾的研究结果谓制罐或封罐时应用焊锡与盐酸。常有盐酸、氯化锡、氯化锌等混入，这类物质，对于制品的贮藏性亦极能使其低落。因此风味衰退的原因，恐亦不能强调只限于亚麻酸等方面的。

(3) 水产油脂的氧化防止

要防止水产油脂的氧化，并提高贮藏性能，必须注意空气、

热及光等的环境条件，而且还要采取积极的防止方法，如使金属等失却其活性（金属的钝化）、改造甘油酯的构造以及使用抗氧化剂等。兹就一般的处理⁽⁸⁾再行解释于次，以供参考。

(a) 金属的钝化

在原鱼油或精制鱼油中所混入的钴、铜、铁等重金属类，对于制品的氧化安全性是非常有害的，这种现象当含有铁0.1ppm，铜0.01ppm左右时就已显示出来⁽¹⁶⁾。使这类金属的氧化催化作用钝化的药剂，称为金属钝化剂（或称金属清除剂）。这种药剂的作用与前述的金属形成螯状环，可以抑制鱼油自动氧化的激起，如檸檬酸、抗坏血酸、山梨酸、植烷磷酸、脑磷脂、某些氮素化合物（如乙烯二胺三醋酸、谷氨酸等）、硫或某些硫化物（羧基巯基琥珀酸等）等是有效的。但如植烷磷酸中因有磷酸基之故，多加则有生成异臭的缺点。硫在脱臭前加入0.05%，非但脱臭油中并无微量的残存，而且AOM（抗氧化能力）的安定度亦可以增进到1.4~4倍⁽¹⁷⁾。檸檬酸作为单酯加入脱臭工程中是良好的。作为氮素化合物，对于氮素原子 α ， α' 二个羧基的物质是有效的。而胺及环状化合物亦是良好的⁽¹⁸⁾。羧基巯基琥珀酸在脱臭后添加，则可以抑制风味的衰退与增进AOM的安定度，如在高温中加热则分解而发生硫醇的臭气，因此在沸油中是不适用的，若在维生素油等中作为安定剂是有效的⁽¹⁹⁾。

(b) 甘油酯构造的改造

把鱼油在惰性气体中加热，则其高度不饱和酸部份重合后，以其丙酮可溶部份作为食用油而以其不溶部份作为油漆涂料⁽²⁰⁾。还有部份加水的方法，但催化的选择较为困难。其他亦有用溶剂分离鱼油的高碘值部份与低碘值部份的方法。

(c) 抗氧化剂及增效剂

抗氧化剂可分为芳香族胺类及多酚类两种，前者因其有毒而不适用。抗氧化剂的作用机制，在氧化的初期，对于生成的游离基，作为受容体，破坏后自身成为苯醌型，而另一方面则在诱

早期中促进过氧化物的生成而成为氧化促进剂，兼具两种性质；综合其两种作用而显示其效力，因此由于添加量的关系而成为氧化促进剂。增效剂又称协合剂，如檸檬酸、抗坏血酸、磷酸、有机含氧酸类等，除起金属钝化剂（参阅(a)项）的作用而外，并作为氢原子的给与体，有使氧化的抗氧化剂还原的作用，因此可以显著的增强抗氧化的效果。所以，抗氧化剂有提高AOM的安定度及防止过氧化物值的上昇的效力，但有不能防止风味的衰退及不能改进对热的安定性的两种缺点。现在作为抗氧化剂的有BHA、BHT、NDGA、PG IAG、EP、生育酚等，其添加量则按照卫生法规定的限制。

前述的BHA及BHT，按照卫生部食品卫生法规定，水产油脂中准许加入2/10,000的范围之内。所以防止水产油脂的酸败，10公斤油脂中加入1~2克的粉末使其搅拌均匀（对于油脂为0.01~0.02%），如果不能溶解则将油脂稍行加温即可，或者用一部分油脂溶解之后混入全部油中再使其均匀亦可。这样的抗氧化剂添加量，对于防止油脂的酸败效能，并不甚高，所以使用时务需在早期及时添加，方为有效。

金田氏等⁽²¹⁾于油炸用油中添加各种抗氧化剂进行加热而检查其性状，则加入BHA的其分子量及粘度的增加最迟。根据著者⁽²⁾的研究，BHA于鲸油及鱼油中添加0.01%，不论在室温中贮藏抑在高温中贮藏，都显示有相当的防止氧化效果。所以采用煮取法制油，或在高温中处理水产油脂的场合，预先添加BHA 0.01%左右，得以保持水产油脂的品质。根据著者⁽²⁾的研究，其他如NDGA、BHT、PG、IAG、EP等加入0.01~0.02%，对于防止水产油脂的氧化亦是有效的。小森氏等⁽²²⁾就食用油脂使用抗氧化剂作广泛的研究，尾谷氏等⁽²³⁾进行应用BHA对于鱼油的防止氧化试验，都认为BHA是有效的。