

鱼油异味成分分析与脱除方法研究进展

ADVANCEMENT ON ANALYSIS AND DEODORIZATION OF FISH OIL OFF-FLAVORS

欧阳昌荣 林 洪 薛长湖

(青岛海洋大学水产学院食品工程系 266003)

由于鱼油富含 PUFA, 极易氧化形成难闻的异味物质, 这不仅影响了鱼油的感观可接受性, 而且有些异味物质会对人体产生损伤作用, 因而这是限制鱼油产业进一步发展的主要原因^[1,2]之一。虽然国外对植物油、鱼油的异味成分进行了一些研究, 但目前我国尚未有对鱼油异味成分进行分析的报道, 对鱼油脱臭方法的研究也有待于进一步深入。随着我国鱼油产业的进一步发展, 对鱼油异味成分的分析及脱除方法的研究有着重要意义, 本文拟对这方面研究作一综合评述。

1 鱼油异味成分分析技术

1.1 鱼油异味的形成及研究意义

新鲜的海产油脂是无味或者有一种特殊温和气味, 加工贮藏的过程中很快就产生特殊的臭味。除加工过程和微生物及酶的作用外, 臭味物质主要是因为鱼油中富含 EPA(二十碳五烯酸), DHA(二十二碳六烯酸)等高不饱和脂肪酸氧化而产生的。1998 年张耀武认为鱼油中的不饱和脂肪酸首先与空气中氧作用形成过氧化物, 再进一步形成 3~10 个碳的醛、酮、酸类化合物。这些挥发性化合物含量很低, 但其阈值也极低, 因而是导

致鱼油中不良风味形成的主要因素, T.C.Yu 等认为这些风味物质的形成是鱼油氧化变质的起始阶段。鱼油氧化对食品工业者和消费者来说有着经济学和营养学上的重要性, 它会引起风味的改变, 营养价值的降低, 并导致产生初级和次级产物, 氢过氧化物, 游离自由基, 醛, 酮, 酸等物质, 这些物质对人体有潜在的损伤作用^[5]。临床发现长期服用高 POV 含量的鱼油制剂引起的中毒就是 POV 含量过高的 ω -3 PUFA 所引起的。因而对鱼油异味成分及脱臭方法的研究有以下几方面意义: (1) 能脱除鱼油中的有害成分和不愉快成分, 从而获得可接受的食用级鱼油, 以及适合生产高纯度鱼油制剂、鱼油功能食品和进行鱼油药理学、营养学研究需要的鱼油, 并能延长鱼油及其制品的保藏期。(2) 用来指示鱼油自动氧化的程度: POV 值常用来表示食用油的氧化程度, 但对于含 PUFA 的鱼油来说是不适合的, 因为在贮藏过程中, 随着氧化过程的进行, 鱼油 POV 值先达到一个顶峰, 再降低^[9], 而这一过程中挥发性成分

收稿日期: 1999-01-20; 修回日期: 1999-06-15

的含量是一直增加的,因而它更能反应鱼油氧化的程度,可以用来作为鱼油及其制品的质量指标。(3) 鱼油中挥发性成分虽然很多,但对臭味贡献最大的只是少数几种,1993年 W.E.Neff 等研究认为对鱼油中一种或几种异味成分进行含量分析,可以获得风味改变的客观评价;对其进行鉴定分析,则可以推断异味形成的机制,因而也能指导寻找更合适、有效的脱臭和抗氧化方法。此外,分析鱼油中异味成分也可作为鱼油脱臭工艺中脱臭效率评价方法,并且鱼油异味成分分析所探索出的方法可以方便地用于其他食品,饮料等风味成分的分析,因而鱼油异味成分的分析与脱除方法的研究具有重要的科研价值,可以产生很大的社会效益和经济效益。

1.2 鱼油异味成分分析技术

风味成分的分析主要要用到以下一些技术:风味成分的提取技术,即将风味成分从食品基质中提取出来并达到一定浓度;风味成分的各组分分离与定量技术及各个风味成分的鉴定技术。对于不同的食品基质来说,所用到的具体方法也不同。对于鱼油这种不含水分的基质来说,需用到许多特殊的方法。

1.2.1 鱼油异味成分的提取技术

鱼油异味成分的收集一般采用了顶空技术,这样收集到的异味成分最能代表人的嗅觉器官所能闻到的挥发性气味成分,因而最具有现实意义^[10,12]。用到的顶空技术主要有以下几种:静态顶空技术(SHS)、动态顶空技术(DHS)和固相微萃取技术(SPME)。

静态顶空技术是较为常用的简单的顶空采样技术,用注射器收集一定量的顶空气体,直接进行气相色谱(GC)分析。E.N.Frankel 于 1993 年采用该技术收集氧化的鱼油和植物油的顶空气体进行 GC 分析用以评价其氧化稳定性并取得满意结果。但该技术的缺点是如果顶空挥发性成分浓度太低,则不能取得较好效果,由于进样技术限制,可重复性也不太好^[10]。为克服此缺陷,有人设计了一种六通阀自动进样装置。Henryk H.Jelen 等利用该装置分析啤酒风味成分,发现其检测极限、可重复性和线性关系都比较理想^[12]。对于氧化比较严重,臭味成分浓度较大的样品来说,采用该技术是比较方便、经济的。

动态顶空技术采用一套特殊的吹出-吸附装置可以收集大量的顶空气味成分,再通过有机溶剂洗脱, K-D 浓缩或者用高纯惰性气体吹扫方法浓缩后可达到适合 GC 分析的浓度;吸附柱也可以通过高温解吸直接进 GC 进行分析。由于该技术可以通过选择不同的吸附剂来吸附大量的挥发性成分,所以在过去的几年里,许多研

究鱼油异味成分及其他食品风味的学者都首选这种方法。由于 Tenax TA-GC 良好的吸附性能和解吸效果,以及其对有机物质的高度选择性,使其成为采用 DHS 技术时的首选吸附剂^[10]。

固相微萃取技术是一个比较新颖、简单的顶空挥发性吸附技术。该技术采用涂有一层聚丙烯酸酯的纤维作为顶空挥发性成分的吸附物,当样品在加热作用下产生的顶空气体在纤维薄膜上达到吸附平衡后,可以将该纤维直接插入 GC 的进样口进行分析,因而该技术不需要繁杂的吹出-吸附操作,也不会有 DHS 技术中用溶剂洗脱造成污染的隐患,用它作为鱼油臭味成分收集方法快速可靠。SPME 是在 90 年代初期发展起来的一门新技术,起初主要用于环境样品的分析,在随后几年中,很快应用于食品特别是食品风味的分析。近年来, Yang 等学者 1994 年分别用该技术分析植物油、水果饮料中的风味成分,都取得了令人满意的结果; Henryk H.Jelen 等对 SPME 技术进行研究,结果表明对于不同成分样品,可以分别在纤维上涂不同吸附层进行 SPME,因而其适用范围广, SPME 方法在分析范围内有较好的线形关系和较低的检测极限;虽然存在一些不足之处,但可以通过选择不同的涂膜等方法来改进其技术参数。因而他们认为 SPME 可以作为 SHS 方法的较为经济的替代技术。这些成就意味着 SPME 技术可以方便地用于鱼油异味成分分析。

此外,分子蒸馏技术和超临界 CO₂ 萃取技术也可用于鱼油异味分析时异味成分的提取,详见第 3 节叙述。

1.2.2 异味成分的分离技术

风味研究极大地得益于 GC 的发展,到 1963 年食品中只有 500 种风味物质被鉴定,由于 60 年代中期 GC 的发展及其在风味研究中的应用,80 年代中期有超过 4 300 种的化合物被鉴定。GC 适用于风味研究是因为其良好的分离能力和极高的灵敏度,这是风味分析所必需的。GC 分析的关键是分离色谱柱的选择,虽然毛细管柱样品负荷量有限,但因其长度可超过 50 m,从而能提供较高的理论塔板数,分离效果好;它能提供重复性好的保留时间而适于计算机和 Kovats Indices 定性分析,此外能提供低检测极限,因而成为气味分析中的标准方法^[10,11]。在过去的几年里,国内外研究者在进行鱼油及其他食品气味成分分析时大都采用了毛细管柱的 GC 对气味组分进行分离。

1.2.3 异味成分的鉴定

虽然有关的气味鉴定采用了核磁共振、红外、傅立叶变换红外^[13]等技术,但目前用于鱼油异味鉴定最有

效、最常用的方法是使用了气谱-质谱 (GC-MS) 联用技术。这主要是利用了 GC 的高分离能力和 MS 的高分辨率及极低的检测极限。MS 谱图的解析采用人工解析和计算机解析方法, 为使结果更可靠, 通常以人工解析辅助计算机解析。通常也采用几种定性方法同时使用来提高结果的可信度, 例如通过 GC 的保留时间与标准品保留时间对照, 或通过不同的柱子对异味成分进行分离, 计算其保留指数, 与标准品的保留指数比较定性。目前最常用, 被认为最可靠的是 Kovats 指数。Walter Jennings 等 1980 年利用两种不同极性的柱子对数千种化合物进行 GC 分析, 并计算其相对 Kovats 指数, 这些数据可方便地被我们用于鱼油异味成分的鉴定。

1.2.4 异味成分的定量分析

鱼油异味成分定量分析目前报道主要采用外标法和内标法, 1989 年 Thomas C.Y. Hsien 等利用外标法对大马哈鱼油中异味成分进行定量分析, 发现该方法比离子强度定量效果要好。1996 年 Ingolf U. Grun 等利用内标法定量分析大马哈鱼油中的异味成分, 认为该方法令人满意。即便如此, 这两种方法用于异味成分定量都有其不足之处: 外标法要求检测器线性范围好, 而内标法则要求内标物与异味成分保留时间相近, 且互相不影响。因而对异味成分定量技术尚需进一步探索。

1.2.5 感官分析

几乎所有的风味研究者都强调了感官分析与仪器分析相结合的重要性与必要性, 并指出仪器分析的结果必需获得感官分析的支持才更有意义^[10,11]。对鱼油样品进行感官检验, 可评价其气味特征及氧化程度; 在 GC 分析的出口采用分流装置, 使分离组分的一部分进入检测器, 其他部分导出进行感官检验, 从而可以找出鱼油中对臭味贡献最大的一种或几种成分, 这样可将研究重点放在令人感兴趣的成分上, 减少研究工作量; 也可以用这几种成分的 GC 特性来评价鱼油的品质, 或据其推测臭味产生的机理。Frank Ullrich 等于 1987 年用该方法分析了亚油酸、亚麻酸中气味最强成分; Shun Wada 等于 1990 年用该方法分析出了沙丁鱼中具有青草味的成分; 1998 年 Peter K.C. Ong 等也利用 GC/感官检验的方法分析了李子的特征气味成分。这说明在鱼油臭味成分分析中采用感官分析在技术上是可行的, 也是有必要的。

2 鱼油异味成分的脱除方法

2.1 一般脱臭技术

鱼油脱臭是鱼油精炼过程中的一个操作单元。常规的鱼油精炼包括加碱脱酸, 加黏土等吸附剂脱色, 及水

蒸气脱臭 3 个工艺过程。这 3 个过程都可以不同程度的脱去鱼油中的挥发性成分, 加碱主要脱去鱼油中的酸, 加黏土等吸附剂主要除去鱼油中的色素物质, 1990 年 Charles F. Lin 等的研究结果表明这两个步骤可除去鱼油中部分醛及大部分醇、酮类物质, 水蒸气蒸馏几乎可以除去剩下的所有挥发性成分。但加碱和黏土等会引起鱼油的污染, 且这些过程都需加热, 会引起鱼油不饱和脂肪酸结构破坏或氧化变质, 脱臭的效果也不太理想。国内外对鱼油脱臭技术进行了一些研究, 日本有微生物法、加热减压水蒸气法、淀粉吸收法、硅胶柱层吸法等脱臭技术的专利文献报道; 我国张力等人利用 45 % 碱性乙醇溶液进行鱼油脱臭取得了较好的效果, 大部分臭味物质可以溶于碱性乙醇溶液而得以分离, 该法简单易行, 较为实用, 并且同时具有脱色的作用。李桂玲等对负氢离子还原法和减压脱臭法进行了研究, 结果表明用四氢铝锂和氢硼化钠作为还原剂能使鱼油中氢过氧化物分解形成低沸点自由基, 连同导致腥臭味的低级醛酮胺类物质在减压氮流中一并除去, 但二者都需严格除去残留的有机溶剂和 Li^+ , Al^{3+} 和 B^{3+} 等离子。相比较而言, 减压脱臭是在低压下通入氮气进行脱臭, 该法不需任何有机溶剂, 操作简便经济, 无污染, 更适合于大规模工业化生产, 目前国内尚没有用此法脱臭的其他文献报道^[6]。即便如此, 被认为最有效、最安全、最有应用前景的鱼油脱臭技术是分子蒸馏技术和超临界 CO_2 萃取技术。

2.2 分子蒸馏脱臭

采用高真空蒸馏方法时, 如果样品不含水分, 操作压力可达 0.013 3 Pa 甚至更低, 这就是分子蒸馏。进行分子蒸馏时, 较易挥发的臭味成分从样品表面蒸发, 经过相对来说比较短的距离达到冷却表面, 被冷凝下来。和“分子的平均自由程”比较, 其经过的距离应当较短, 这就要求样品表面和冷却表面的距离相当小, 另一方面要求极低的压力^[3,4]。由于分子蒸馏在极高真空度下进行, 因而在 260 °C 也不会导致鱼油中高不饱和脂肪酸的热变性, 并且该法可以除去鱼油中 80 % 的固醇类杂质^[7]。所以用分子蒸馏技术不仅保持鱼油的品质, 而且操作简便, 经济实惠。日本开发鱼油脱臭技术时用分子蒸馏与吸附工艺相结合, 得到了高品质鱼油制品。如果用分子蒸馏处理小量样品, 所得馏分可以用来作为鱼油异味成分分析的异味成分样品, 因而该技术可作为异味成分分析时挥发性成分捕集的有效、方便的方法。

2.3 超临界 CO_2 萃取脱臭技术

超临界 CO_2 萃取脱臭是利用超临界状态下的

CO₂ 作为溶剂,利用其高渗透能力和高溶解能力萃取分离臭味物质的过程。在我国进入 90 年代,超临界流体在食品医药方面的应用才引起人们的重视^[8]。用 CO₂ 作为超临界溶剂除去鱼油臭味成分有较大优越性,CO₂ 廉价易得,无毒无害,对设备没有腐蚀和破坏性,在鱼油中不会残留,因而极为安全。就其溶解特点来说,鱼油臭味成分中的醛、酮、醇类物质非常易溶,分子量很低的极性有机物如羧酸可溶,因而脱臭效果好。用该技术脱臭操作温度低,不会对鱼油的生物活性物质造成破坏,且脱臭过程只是将鱼油中的色素和产生臭味的化合物除去,并不将 EPA, DHA 从甘油上解离下来,这样保留了鱼油的天然化学状态,刘发义认为这也许更适合人体的吸收利用;此外,这种脱臭方法操作简便,成本低。Gregory R. Ziegler 等 1993 年用超临界 CO₂ 萃取可食用油,以获得该过程中的平衡和质量传递数据来评价超临界 CO₂ 萃取的脱酸和脱臭作用,并指出该方法对于环境来说是有益的,由于是低温操作,因而也可以节约能源。1994 年刘发义等利用超临界萃取技术直接精炼鱼油,结果表明,该法不用任何有机溶剂,脱色、脱臭效果都很好;Sara Lopez-Sebastian 等则用该技术来除去抗氧化迷迭香的气味成分且效果良好^[14]。随着超临界技术在食品领域应用研究的不断深入,其在鱼油脱臭及臭味成分分析中的应用也会越来越成熟。

总的来说,以上脱臭方法可以分为化学法和物理法。由于化学法要引入化学物质,这不仅会影响鱼油的结构和活性,还会造成除去这些物质的困难而使工艺复杂化。相对而言,物理方法比化学方法要优越,特别是近几年才用于鱼油脱臭的分子蒸馏和超临界 CO₂ 萃取技术更显示出其良好的脱臭效果和操作简便、成本低等特点。但也存在一些问题有待进一步研究,如超临界 CO₂ 萃取是否可以对胡萝卜素进行热脱色,是否可以在货架期内保证鱼油的风味稳定性等。所以对鱼油脱臭

技术值得进一步的改进与开发。

3 结束语

虽然国内外对鱼油进行了广泛的研究,但对鱼油臭味成分进行的研究不多,我国尚没有这方面的报道,这主要是对其研究意义认识不够造成的。本人认为作为鱼油研究的一个方面,对鱼油异味成分及其脱除方法进行研究,对整个鱼油产业的发展来说都有着重要意义,因而在现有技术基础上,对该课题进行研究是很有必要的。 

参考文献

- 1 陈音乡.食品科学,1996,17(3):15~18
- 2 赵亚平等.江苏理工大学学报,1996,17(4):1~6
- 3 朱国斌、鲁红军.食品风味原理与技术,北京:北京大学出版社,1996。
- 4 H. 马斯等著.林祖铭等译.芳香物质研究手册,北京:轻工出版社,1989。
- 5 张利民等.水产学报,1996,20(3):280
- 6 李桂岭等.中国海洋药物,1998,1:40~43
- 7 王杏珠.现代渔业信息,1996,1(9):5~18
- 8 张国宏、孙奇.食品科学,1998,12:4~7
- 9 Hiroaki Saito. *Bull. Natl. Res. Inst. Fish. Sci., Mar.* 1996, 8: 61~76
- 10 ID. Morton, A. J. Macleod. Food Flavors. Part A. In *Introduc - tion*. The Netherlands: Elsevier Scientific Publishing Company, 1982
- 11 Henry B. Health, Gray Keineccius. Flavor and Technology. USA: The AVI Publishing Company, INC, 1986
- 12 Henky. H. Je et al. . *J. Agric. Food. Chem.*, 1998, 46: 1 469-1 473
- 13 P. Werkhoff, M. Gutert, et al. . *J. Agric. Food Chem.*, 1998, 46: 1 076~1 093
- 14 Sara Lopez-Sebastian et al. . *J. Agric. Food Chem.*, 1998, 46: 13~19