

# 油脂的酸败及其卫生学评价

卫生部食品卫生监督检验所 韩玉莲

在食品中添加油脂可改变其感官性质,增加食品的热量,并可促使食品中脂溶性维生素的吸收。用油脂烹调食物可以增加香味,使食物种类多样化,以增进食欲。但如食用已酸败的油脂,则可发生食物中毒,危害身体健康。因此,了解油脂酸败的化学变化,酸败产物的毒性以及对其他营养素的影响,对油脂进行卫生学评价是很有必要的。

## 1. 油脂酸败的概述

油脂的变质常称之为油脂酸败,是油脂

和含油脂较多的食品在贮藏和运输时,由于空气中的氧,日光、微生物、酶和金属离子的作用而发生的复杂化学过程,其特征表现在油脂具有一种特殊的臭味,给人以不愉快的滋味。已确定油脂酸败时不仅产生挥发性的低分子化合物,而且产生非挥发性的醛类,酮类,醇类。同时游离脂肪酸的含量迅速地增加,并伴有其他类别的有机化合物<sup>[1,2,3]</sup>。如图1所示。

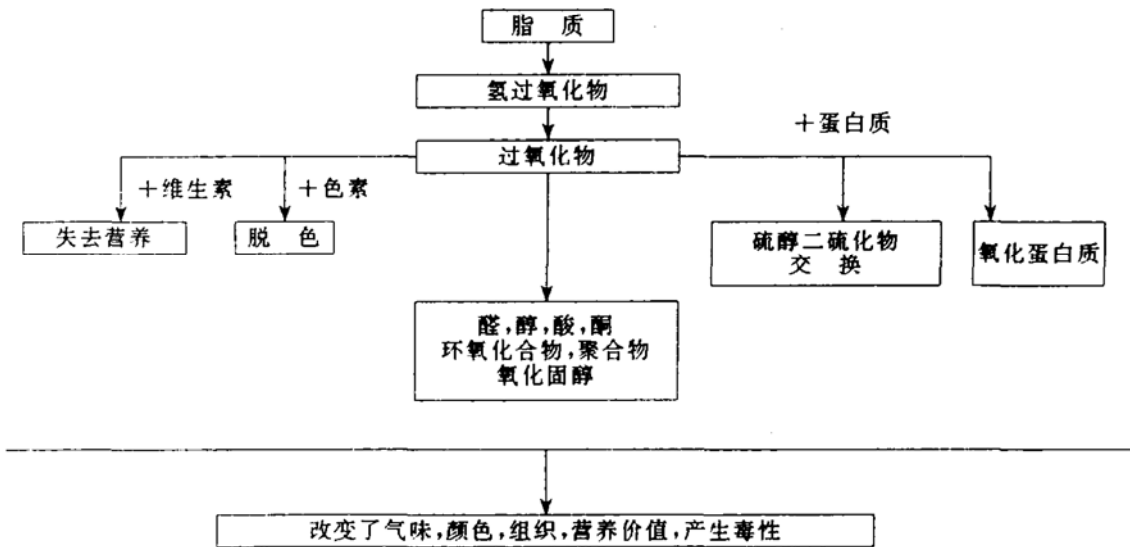


图1. 食物中氧化脂质的主要反应

## 2. 油脂酸败的分类及其化学特征

根据油脂酸败产生的特有物质,可将油脂酸败过程分为以下几种:

2.1 加水分解型酸败 (Hydrolytic Rancidity) 或脂肪酸型酸败 (Fatty acid Rancidity) 是由于动植物细胞内的许多酶中也有脂肪酶,当制取油脂时,某些脂肪酶可保持其活性而进入油中。当油脂中含有水和杂质时,在脂肪酶的作用下,则生成游离脂肪酸<sup>[1,4]</sup>。

若脂肪组织中含有低分子脂肪酸的甘油酯,则脂肪水解时将产生醋酸,己酸等游离脂肪酸,它们都具有不快的气味和独特的滋味。水解在奶油及各种动物脂肪组织内进行得特别剧烈,此现象多发生在含人造奶油、酥油 (Shortening Oil) 乳制品等较多的食品中。

## 2.2 酮型酸败 (Ketonic Rancidity)

该酸败是由于曲霉和青霉等作用所引起的,在含有椰子油,奶油等较多低级脂肪酸的

食品中可能有此现象,这是由于低级饱和脂肪酸受酶(霉菌产生的酶)的作用,经过酮酸而生成碳数较少的甲基酮<sup>[1]</sup>。

### 2.3 氧化型酸败(Oxidative Rancidity)

该酸败现象为最常见和最主要,其反应大多和不饱和脂肪酸的自动氧化相同。由于油脂的双键易被氧化,所以油脂在贮藏期间很快地与空气中的氧发生氧化作用,形成氢过氧化物(Hydroperoxide)。脂质氢过氧化物是非常不稳定的。因分解而形成连锁反应,于是氧化物生成,并迅速增加。

#### 2.3.1 不饱和酸和不饱和油脂的自动氧化

由于空气中氧的作用,不饱和酸被缓慢地氧化称为自动氧化(Autoxidation)。一般也认为是一种自由基反应。在催化剂的存在下,即光、热,化学物质和金属离子等作用下,以图2所示的方式进行下去。脂类分子RH与氧相互作用生成自由基R,然后自由基R和O<sub>2</sub>反应生成ROO自由基,ROO与未变化的RH反应生成氢过氧化物ROOH。ROOH一旦形成,便又自发地或在过渡金属离子的催化下发生均开,形成的ROO和RO又能以链式支链反应不断地产生ROOH。如此不断地连锁反应,最后,两个自由基结合形成一个不能产生连锁反应的产物终止了反应,引起了油脂的酸败。



图2 油脂自动氧化时自由基反应机理示意图

脂质自动氧化时,氧化的速度并不一致,最初进行甚慢,是诱导期(induction period)如图3:

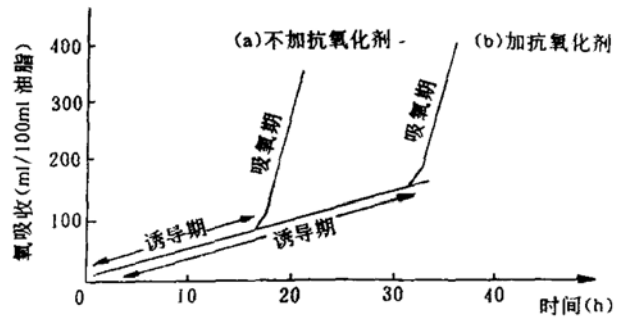


图3 玉米胚芽油氧吸收曲线

此时生成的过氧化物也较安定。但诱导期过一过氧化物则急剧上升,称为吸氧期。同时生成的氢过氧化物进一步分解形成复杂的过氧化物<sup>[1]</sup>,而且臭味也更加恶劣,如亚油酸生成的氢过氧化物由分解生成2,4-癸二醛的臭味就非常强烈,极微量(1996)<sup>[1]</sup>也可闻到臭味。但是,氢过氧化物不能直接分解成醛,而是由氢过氧化物分解成羰基,或醇再生成酸。例如酮氧化生成了 $\alpha$ -Keton Hydroperoxides,然后分解成酸和醛。

#### 2.3.2 影响油脂氧化的因素

油脂氧化除不饱和脂肪因素外,温度,光线,金属及其他触媒等也能促进油脂氧化。温度对油脂自动氧化速度的影响较一般化学反应为大<sup>[14]</sup>。温度上升,不仅促进其连锁反应的进行,而且也促进过氧化物的分解并积蓄高浓度的自由基,使氧化一直进行到某阶段而终止。在高温时,则达到最高比率(Maximum Rate),而且过氧化物浓度的增加与分解比率成正比<sup>[5]</sup>。如有光线,触媒等其它因素氧化速度加快。在通常的情况下,食用油脂的氧化不易达到最高比率,只是在油炸食物时才能达到。

表1 油脂在日光曝晒下的变化

曝晒时(天)	1	2	3	4	5	13	15	25	31	45
酸价(mg/g)	0.6	0.6	0.8	1.1	1.5	1.4	1.9	2.8	4.1	4.8
过氧化值(meg/kg)	5.6	41.3	111.8	159.1	181.5	192.3	249.4	350.0	332.8	461.5

光线可促进氢过氧化物的分解,紫外线的效果更大(见表1)<sup>[20]</sup>。正常油放在日光下曝晒三天,过氧化值上升到111.8meq/kg,曝晒25天,过氧化值上升到350. meq/kg,曝晒45天过氧化值上升到461.5meq/kg。日晒时间增加,油脂氧化也增加。氧化所生共轭双键(conjugated double bond)可吸收强紫外线,促进过氧化物的分解。高能量的放射线照射也可分解过氧化物,并且可以直接作用未氧化的基团,使其产生自由基并促进氧化<sup>[5]</sup>。另外,油脂及含油脂的食品在制备,贮藏过程中,其游离脂肪酸与金属离子相作用生成金属皂也有促进氧化的效果,以铜离子的作用最为敏锐,含量在1ppm<sup>[14]</sup>以下仍有影响。

### 3. 油脂酸败对其他营养素的影响

食品中的脂类物质是与蛋白质,维生素,碳水化合物等多种营养素混杂共存的。所以当食品中的脂质氧化时,反应产物往往会影响到其原营养素(见图1),使其营养特性受到损失。

#### 3.1 对蛋白质的影响

蛋白质是氨基酸以酰胺键连成的肽链关以氢键和双硫键交织而成的复杂物质。当氧化脂质存在时,由于脂质氧化自由基转移到蛋白质的化学反应,引起蛋白质肽链发生了改变<sup>[6]</sup>(见图4)。因蛋白质中含有丰富的巯基(-SH),这时使肽链横向形成双硫键交联,诱发了蛋白质的氧化<sup>[8]</sup>。脂质氧化过程中所产生的二级产物二醛(MDA)可引起蛋白质分子内和分子间的交联,也可使赖氨酸的 $\omega$ -氨基与Schiff碱发生加成反应<sup>[7,9]</sup>。这种加成反应显然会降低赖氨酸的营养特性。由于受脂质过氧化物的影响,蛋白质肽链交联而形成的异肽增多<sup>[2]</sup>,导致出现赖丙氨酸,羊毛硫氨酸等物质,降低了蛋白水解酶对蛋白质的裂解能力,导致蛋白质失去其营养价值和可消化性<sup>[2]</sup>。

人们早已发现,蛋白质由于脂质过氧化

的影响,失去了大量的氨基酸,尤其是易受损伤的氨基酸如蛋氨酸,胱氨酸,组氨酸及赖氨酸等多种氨基酸<sup>[10]</sup>。

#### 3.2 对维生素的影响

许多维生素例如维生素A、E、D、K,胡萝卜素与维生素C和叶酸一样,由于脂质过氧化及分解产物的影响,很容易被氧化。如维生素E是天然的抗氧化剂,同时又是一个良好的电子给予体,当维生素E的活度基进入苯醌后,维生素E很容易被降解<sup>[2]</sup>。维生素E最后形成维生素E氢过氧二烯酮<sup>[11]</sup>。抗坏血酸和维生素E一样也是有效的电子给予体,可以抑制单个氧或者与自由基反应。由分子释放烯醇质子而产生去氢抗坏血醇<sup>[2]</sup>。维生素A<sub>1</sub>(视黄醇)和A<sub>2</sub>(脱氢视黄醇)与维生素D基一样,含有富集的氢氧电子,并连接双键。由于它们相互溶解及氢结合的pi电子结构的氧化敏感性,当脂质过氧化物存在时,维生素A和D的降解也是必然的。

#### 4. 油脂酸败产物的毒性

油脂氧化产物过氧化物的急性动物实验,小白鼠经口LD<sub>50</sub>为300O<sub>2</sub>/kg体重<sup>[12]</sup>。内山充<sup>[13]</sup>(1976)报道,油脂过氧化物在肠道不易被吸收,主要是刺激肠壁粘膜,引起腹泻,腹痛及消化道溃疡。1964—1965年间从日本发生快速面中毒的样品油抽取的油脂,过氧化值很高,对动物的实验发现,小鼠出现步态异常,背毛粗硬并腹泻。太田静行<sup>[14]</sup>(1978)报道,油脂酸败产物过氧化物可引起动物肝细胞萎缩及脂肪肝,肾脂肪变性,上皮增厚,充血,坏死。脾贫血及萎缩被膜增厚。高镭<sup>[15]</sup>(1982)用因油脂氧化而酸败的饼干(POV为213meq/kg),对大白鼠进行了43天的喂养观察,发现吃酸败饼干(858.9meq/kg和874.7meq/kg)的大白鼠表现有稀便(含有大量粘液),阴茎脱出,食欲降低,体重减较等症状。与对照组(不吃酸败饼干)比较,白细胞总数和中性细胞数较高,肾和肾上腺较大,胆碱

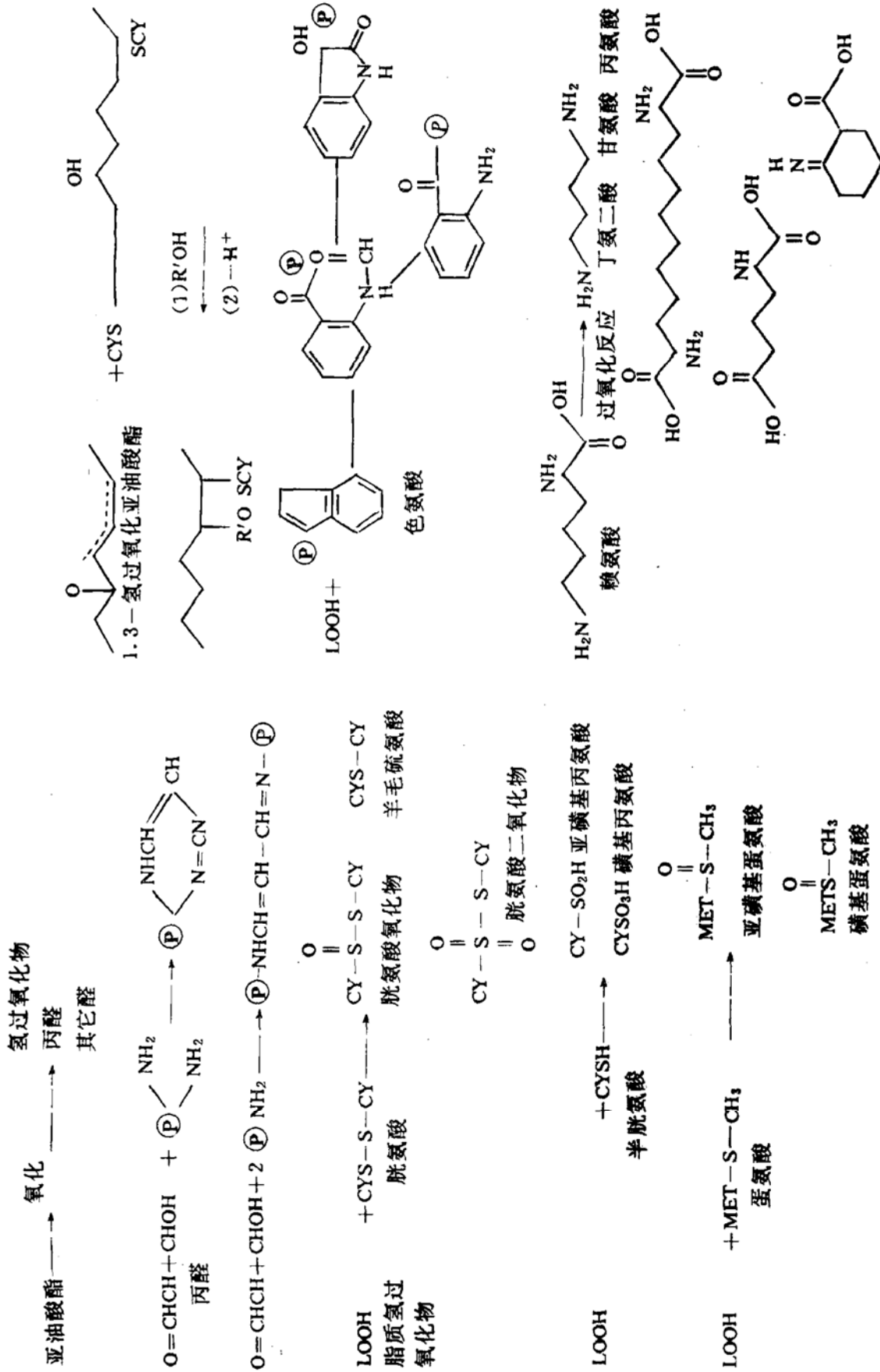


图4 脂质过氧化物与蛋白质的反应

酯酶活力则较低,脾重显著增大。Siu G. M. 等人<sup>[9]</sup>(1983)对油脂过氧化物的分解产物丙二醛也做了动物的毒性实验。实验用 60 只 8 周龄雌性 ICRSWISS 小鼠,丙二醛染毒剂量为每天 2、10、50、250、500 $\mu\text{g/g}$  体重,连续 90 天喂养。结果表明,各组动物均无死亡,组织病学检查只有肝脏的病变呈剂量—反应关系。病变表现为肝细胞核不规则,500 $\mu\text{g/kg}$  体重组在染毒 50 天后体重降低,并有胰腺损伤。外分泌细胞萎缩并伴有酶原颗粒丢失。各染毒组均有膀胱上皮的轻微发育不良。

综上所述,酸败的油脂有一定的毒性,对人们的健康有很大的影响。很多疾病的发生发展或病理过程与脂质过氧化有关<sup>[16]</sup>,必须予以高度的重视。

### 5. 油脂酸败的化学指标及其卫生学评价

根据油脂酸败的化学特征和分类,目前,国际上广泛地使用酸价(AV),过氧化值

(POV),硫代巴比妥酸(TBA),羰基值(COV)作为油脂酸败的评价指标。

#### 5.1 酸价(Acid Value)

油脂在贮藏期间,由于含有过量的水份和杂质,水解而产生游离脂肪酸,致使酸价增高。酸价系指中和 1g 油脂所含游离脂肪酸所需要的氢氧化钾的毫克数。我国现行食用植物油卫生标准规定,酸价 $\leq 4$ <sup>[17]</sup>mg/g,此标准宽于美国( $\leq 3$ mg/g),日本( $\leq 1.8$ mg/g),西德( $\leq 2.5$ mg/g)。据卫生部食品卫生监督检验所(1983 年)对正常油和部分酸败油各项化学指标的调查结果<sup>[19]</sup>(见表 2)可知,酸价并非是油脂酸败的灵敏指标,有些情况并不能反映出油脂酸败的程度,例如,酸败植物油已经明显变质,酸价平均值为 1.8mg/g,最高值为 3.4mg/g,低值为 0.53mg/g,然而酸败动物油和从食物中毒样品中提取的油都超过国家卫生标准。从表 1 油脂在日光曝晒下酸价的变化结果可知,酸价的变化是缓慢的。

表 2 北京地区市售正常油和部分酸败油各项化学指标调查结果

油脂名称	样品数	AV(mg/g) $\bar{X}$	POV(meq/kg) $\bar{X}$	COV(meq/kg) $\bar{X}$	TBA(E/g) $\bar{X}$
大豆油	17	2.1	13.4	7.1	0.24
花生油	15	1.9	17.9	6.5	0.10
菜籽油	11	2.0	13.1	8.6	0.42
酸败植物油	4	1.8 高(3.4,低 0.53)	142.8	97.7	0.55
酸败动物油	2	7.9	(高 204,低 101.4)	52.1	4.28
从食物中毒月 饼中提取油	4	6.4	193.1 427.2	127.7	3.43
			(高 671.6 高 25)		

#### 5.2 过氧化值(Peroxide Value)

油脂与空气中的氧发生氧化作用生成的过氧化物是油脂氧化的初期产物。有些油脂可能尚没有酸败现象,但已有较高的过氧化值,这表示油脂已开始酸败。故过氧化值的增加是油脂开始酸败的象征,它和油脂新鲜程度密切相关。我国现行食用植物油的过氧化值规定花生油 $\leq 20$ meq/kg<sup>[17]</sup>,菜籽油和大豆

油等 $\leq 12$ meq/g/kg<sup>[17]</sup>,日本规定 $\leq 30$ meq/kg<sup>[13]</sup>,世界卫生组织推荐标准 $\leq 10$ meq/kg<sup>[22]</sup>我国标准宽于世界卫生组织推荐标准,而严于日本标准。由表 2 的结果可以看出,北京地区正常油的 POV 大多数样品达到国家卫生标准,酸败油的 POV 都超过标准。值得注意的是过氧化物是油脂酸败过程中的中间产物(见图 1),它受温度,光线和共存物的影

响,可能引起积累和分解不规则地进行。例如把豆油放在明处和暗处,感到明显酸败时,测定 POV,前者(62meq/kg)低于后者(153meq/kg)<sup>[20]</sup>可能是因为亚麻酸(linolenic acid)的过氧化物不稳定,在光线的作用下过氧化物又进一步地分解为其它化合物,此阶段分解反应占了优势。由此用此指标判断油脂酸败时应给以注意。

### 5.3 硫代巴比妥酸值(Thiobarbituric acid Value)

油脂酸败产生的过氧化物是极不稳定的,系具有高度活性的化合物,其进一步分解为醛类,酮类,低分子脂肪酸等。硫代巴比妥酸值用于测定醛类化合物即丙二醛的含量。据文献报道<sup>[9]</sup>,在肉、鱼,家禽类和长时间的烤肉中丙二醛的含量最高,植物性食物中也有。丙二醛对沙门氏菌有致突变性,为致癌性启动物,TBA值随油脂氧化的进行而增加,对油脂的卫生评价它具有更敏感的特性。由表2可知,TBA值在植物油脂种类之间差别较大,我国植物油卫生标准中未规定TBA标准,猪油卫生标准规定  $TBA \leq 0.25\text{mg}\%$ <sup>[18]</sup>。

### 5.4 羰基值(Carbonyl Value)

油脂氧化时,不仅产生醛类而且产生酮类,醛和酮的量以羰基值表示。羰基值的大小则代表油脂酸败的程度。油脂和含油脂的食品的羰基值受存放加工条件的影响甚大,随加热时间的增长而增加<sup>[14]</sup>,是煎炸油脂氧化的灵敏指标。我国植物油规定羰基价  $\leq 20\text{meq/kg}$ <sup>[17]</sup>。煎炸油的羰基值  $\leq 50\text{meq/kg}$ <sup>[21]</sup>。

### 参 考 文 献

[1] Rj Hamilton. The chemistry of Rancidity in Foods. Rancidity in Foods Applied Science Publishers London and New York 1983;1-20  
 [2] JW Finney and P Given JR. Technological Necessity of Antioxidants in the Food Industry Fd chem. Toxic 1986;

24:(10/11) 999-1006  
 [3] Schieberle P et al. Model experiments about the formation of Volatile Carbonyl compounds J. Am. Oil Chem. Soc 1981;58: 602-606  
 [4] JB Rossell. Measurement of Rancidity. Rancidity in Food Applied Science Publishers London and New York 1983;24-46  
 [5] Eliana D Crnjar et al. Thermal Oxidation of a Series of Saturated Triacylglycerols J. Agric Food Chem 1981;29:39-42  
 6. Schaich Kl. Free radical Initiation in Proteins and amino acids by Ionizing Ultraviolet Radiation and lipid Oxidation Part 111. Free radical transfer from Oxidizing lipids CRC Crit Rev Fd Sci Nutr 1980;13:89-94  
 [7] Aray S S et al. Interaction of Malonaldehyde in Foods I. Reaction With Sulfur amino acids J. Fd. Sci Technol 1972;9:182-187  
 [8] Karel M et al. J. Agric. Food Chem. 1975;23:159  
 [9] Siu GM et al. J. Toxicol Environ Health 1983;11:105  
 [10] Roubel W T et al. Damage to Proteins enzymes. and amino acid by peroxidizing lipids Archs Biochem Biophys 1966 113:5  
 [11] Clough RL et al. Chemistry of singlet Oxygen 30 The Unstable primary Product of Tocopherol Photooxidation J. Am chem. Soc 1979;101:683  
 [12] 金田尚志,变败油の毒性,食品卫生学杂志 1974;15:(6)1  
 [13] 内山充 油脂的变化とその安全性,食品卫生研究 1976;26:(6)73-79  
 [14] 太田静行 果子の製造と販売にわける油脂の変敗とその防止 食品卫生研究 1978;28:(6) 511-525  
 [15] 高镭 酸败饼干毒性研究,中华预防医学杂志 1982;16:(5)293-297  
 [16] 陈瑗 脂质过氧化作用与疾病,中华医学杂志 1985;11: 704-706  
 [17] GB·2716-88 食用植物油卫生标准  
 [18] GB·10146-88 猪油卫生标准  
 [19] 卫生部食品卫生监督检验所,食用油脂酸败指标的调查 全国植物油卫生标准第四次会议资料(1983)<内部资料>  
 [20] 天津市卫生防疫站 油脂酸败及检验 全国植物油卫生标准第3次会议资料<内部资料>  
 [21] GB 7102-86 食用煎炸油卫生标准  
 [22] WHO Report of Tenth Session of the codex Committee on Oils and Fat London 1978;4-8 December