

BHA 对调理鸡柳贮藏过程中抗氧化效果的研究

王丽, 黎庆涛, 牛德宝

(广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004)

摘要: 本文通过在鸡柳中添加不同浓度的叔丁基羟基茴香醚(BHA), 并在-18℃条件下进行贮藏, 研究了BHA对鸡柳酸价、过氧化值和硫代巴比妥酸值变化的影响。结果显示: 随着贮藏时间延长, 酸价先降低后升高, 过氧化值呈现升降交替现象, 而TBA值持续升高。添加BHA能显著降低鸡柳的过氧化值(45 d时除外)和TBA值, 并随着浓度的升高而呈现效果增强趋势, 而BHA对酸价没有明显影响。BHA对鸡柳脂肪氧化具有抑制作用, 添加浓度为0.15 g/kg时, 其抗氧化效果较理想。

关键词: 鸡柳; 脂肪氧化; 酸价; 过氧化值; 硫代巴比妥酸值

文章编号: 1673-9078(2012)6-639-642

Antioxidant Effects of BHA on Prepared Chicken Breast Strips during Cold Storage

WANG Li, LI Qing-tao, NIU De-bao

(School of Light Industry and Food Engineering of Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Butylated hydroxyanisole (BHA) with different concentrations was added to chicken breast strips. The chicken breast strips were stored at -18℃ and their peroxide value, acid value and thiobarbituric acid were measured to evaluate the antioxidation effects of BHA. The results showed that with the extension of storage time, acid value of the chicken breast strips firstly decreased and then increased, while TBA value continuously increased. No obvious trend in the peroxide value changes was found, which went up and down during storage. Significant decrease in the peroxide value (except for the sample stored for 45 days) and TBA value of the chicken breast strips were found with the increase of BHA concentration. However, little effect of BHA on the acid value of the strips were found. The best concentration of BHA was determined as 0.15g/kg, with which the best antioxidant effect on the chicken breast strips can be reached.

Key words: ready to eat meat product; fat oxidation; peroxide value (POV); acid value (AV); thiobarbituric acid (TBA)

调理肉制品是以畜禽肉为主要原料, 添加适量的调味料或辅料, 经适当加工, 以包装或散装的形式在冷冻(-18℃)或冷藏(7℃以下)或常温条件下贮存、运输、销售, 可直接食用或经简单加工处理就可食用的肉制品^[1]。目前我国调理肉制品主要以速冻调理肉制品为主, 如速冻水饺、肉丸、大用无骨鸡柳等, 但其中的脂肪的氧化是肉制品质量下降的一个主要因素。添加抗氧化剂可延缓产品的氧化变质。

BHA是2-BHA和3-BHA两种异构体混合物, 广泛应用于食品和油脂工业, 易溶于油脂, 对植物油抗氧化活性弱, 对热比较稳定; BHA还有较强抗菌力, 可抑制黄曲霉生长及黄曲霉毒素产生^[2]。目前我国在调理肉制品中添加BHA抗氧化剂的抗氧化效果研究

收稿日期: 2012-03-26

作者简介: 王丽(1986-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向: 天然产物的分离纯化方面的研究

通讯作者: 黎庆涛(1971-), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向: 天然植物功能性成分研究

的还很少, 因此, 开展调理肉制品抗氧化技术研究, 通过添加抗氧化剂, 如何达到最佳的抗氧化效果, 来实现调理肉制品在加工贮藏过程中的品质控制以提高产品质量、适当延长贮藏期具有重要意义。

本实验选取无骨鸡柳为对象, 在-18℃的条件下, 从贮藏时间和添加不同浓度的抗氧化剂出发, 对调理肉制品鸡柳的脂肪氧化进行研究, 通过添加BHA这种抗氧化剂, 研究在此温度下BHA的不同浓度梯度对调理肉制品的抗氧化效果, 以期获得最佳抗氧化效果, 为解决鸡柳等调理肉制品在加工贮藏过程中的脂肪氧化问题提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

鸡大胸: 大用鲜鸡, 郑州双汇连锁店购买; 鸡皮: 大用鲜鸡, 郑州双汇连锁店购买; BHA(丁基羟基茴香醚), 石家庄三角生物科技有限公司生产。

1.2 主要仪器与设备

紫外可见分光光度计,北京莱伯泰科仪器有限公司;回旋式振荡器,金坛市杰瑞尔电器有限公司;旋转蒸发器,郑州长城科工贸有限公司;恒温水浴锅,江苏金坛中大仪器厂;小型冷库,郑州广源冷暖设备有限公司建;HR2836 飞利浦搅拌机,飞利浦(中国)投资有限公司;低速台式离心机,飞鸽牌

1.3 主要试剂

氯仿;甲醇;1% NaCl 溶液;冰醋酸;亚硫酸钠;碘化钾;乙醚;三氯乙酸;硫代巴比妥酸;乙二胺四乙酸等,均为分析纯试剂。

1.4 无骨鸡柳的配方、制作工艺及采样方法

1.4.1 无骨鸡柳的配方

鸡大胸肉 85 kg, 鸡皮 15 kg, 冰水 20 kg, 食盐 1.6 kg, 白砂糖 0.6 kg, 复合磷酸盐 0.2 kg, 味精 0.3 kg, I+G 0.03 kg, 白胡椒粉 0.16 kg, 蒜粉 0.05 kg, 鸡肉香精 0.3 kg, 孜然粉 0.8 kg。

1.4.2 无骨鸡柳的制作工艺

鸡大胸肉, 鸡皮(冻品, 配比: 鸡大胸: 鸡皮=85%:15%)
→解冻→切块→加香辛料→腌渍→速冻→入库冷冻(-18℃)

1.4.3 试验设计与采样方法

将 BHA 溶于少量热油中, 加热使其融化, 分别配制出不同的浓度, 然后和其它辅料一起于鸡柳拌匀。BHA 添加浓度分别为 0.00 g/kg、0.05 g/kg、0.10 g/kg、0.15 g/kg、0.20 g/kg, 将处理后的鸡柳放入-18℃~-20℃冷冻, 贮藏周期为 3 个月。在贮藏过程中每 15 d 取样一次, 在-40℃条件下贮存备测。

1.5 试验方法

1.5.1 脂肪的提取方法

参考闫文杰等人的方法^[3]。

1.5.2 酸价(AV)、过氧化值(POV)的测定

抽提后的脂肪按照 GB/T 5009.37-2003 进行酸价的测定, 参照 GB/T 5009.37-1996 进行过氧化值的测定。

1.5.3 硫代巴比妥酸值(TBA)的测定

参考柳艳霞等人的方法^[4]。

1.6 数据处理

实验数据全部采用 SPSS 10.0 中的 One-way ANOVA 程序进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 贮藏时间对脂肪氧化的影响

在贮藏过程中, 鸡柳脂肪的各项氧化指标如表 1 所示。由表 1 可见, 经过一段时间的贮藏后, 鸡柳的酸价开始下降, 表明游离脂肪酸的氧化反应超过了其生成反应(酶促水解)。在这种情况下, 酸价的高低不能直接反应脂类的水解变质的程度。需通过酸价和游

离脂肪酸的含量共同衡量。30 d 和 45 d 的酸价之间无显著差异($P>0.05$), 而二者均显著低于 60 d 的酸价($P<0.05$), 说明 45 d 以前 BHA 抑制了脂肪的氧化; 随着时期的延长(60 d 时), 脂肪的水解速率逐渐大于抗氧化速率, 使得酸价升高。表 1 还表明, 各浓度的 BHA 添加量对酸价变化没有显著影响, 可见, BHA 对脂肪的作用主要是抗氧化, 而对脂肪的水解抑制作用不强。

表 1 贮藏时间对脂肪氧化的影响

Table 1 Effects of storage time on fat oxidation of the chicken strips

| 浓度/(g/kg) | 时间/d | 酸价/(10^{-2} mg/g) | 过氧化值/(mmol/kg) | TBA 值/(10^{-2} mg/g) |
|-----------|------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 0.00 | 0 | 2.0110±0.0842 ^{bc} | 0.8895±0.1258 ^b | 0.2482±0.0485 ^c |
| | 15 | 2.9431±0.0471 ^a | 19.8636±0.2648 ^a | 0.3244±0.0242 ^c |
| | 30 | 1.2473±0.1230 ^d | 2.3863±0.1159 ^b | 0.6427±0.0083 ^b |
| | 45 | 1.6437±0.0321 ^{cd} | 15.5131±3.7308 ^{ab} | 0.9290±0.0618 ^a |
| | 60 | 2.2580±0.2028 ^b | 6.3787±2.7033 ^b | 0.8126±0.0167 ^a |
| | 0.05 | 0 | 1.6520±0.0451 ^d | 0.5871±0.0913 ^c |
| 15 | | 1.1632±0.2390 ^e | 6.0803±0.8388 ^b | 0.2609±0.0145 ^c |
| 30 | | 2.6751±0.0680 ^b | 1.2364±0.0556 ^c | 0.3993±0.0083 ^b |
| 45 | | 2.1451±0.0347 ^c | 47.4687±2.0781 ^{ab} | 0.9541±0.0205 ^a |
| 60 | | 3.1659±0.0486 ^a | 1.3117±0.0594 ^c | 0.4134±0.0158 ^b |
| 0.10 | | 0 | 3.2937±0.1188 ^a | / |
| | 15 | 0.8681±0.0723 ^d | 6.4195±0.2893 ^b | 0.1500±0.0154 ^d |
| | 30 | 1.6594±0.0408 ^c | 1.0030±0.0473 ^c | 0.2529±0.0114 ^c |
| | 45 | 1.8442±0.0172 ^c | 28.5160±3.1912 ^{ab} | 0.4337±0.0026 ^b |
| | 60 | 2.4284±0.0860 ^b | 2.6912±0.0541 ^{bc} | 0.4768±0.0075 ^a |
| | 0.15 | 0 | 3.2246±0.0904 ^a | 3.2189±0.4909 ^c |
| 15 | | 1.5992±0.0514 ^b | 4.6997±0.1264 ^b | 0.3473±0.3473 ^b |
| 30 | | 2.1396±0.2933 ^b | 0.7071±0.0759 ^d | 0.3085±0.3085 ^{bc} |
| 45 | | 1.4878±0.0357 ^b | 28.5187±0.5468 ^{ab} | 0.4465±0.4465 ^a |
| 60 | | 3.2037±0.4955 ^a | 1.5143±0.0376 ^d | 0.2629±0.2629 ^c |
| 0.20 | | 0 | 4.5599±0.3122 ^a | 1.9844±0.3541 ^c |
| | 15 | 1.5290±0.0747 ^d | 6.0919±0.0675 ^b | 0.3418±0.0402 ^b |
| | 30 | 2.7482±0.2230 ^b | 0.7349±0.0652 ^d | 0.3282±0.0295 ^b |
| | 45 | 1.8537±0.0104 ^{cd} | 22.2409±0.4253 ^{ab} | 0.4905±0.0029 ^a |
| | 60 | 2.1317±0.0242 ^c | 2.0286±0.0984 ^c | 0.4041±0.0171 ^{ab} |

注: 1. 数据没有共同上标字母者表示差异显著, $P<0.05$; * 为极度显著, $P<0.01$; 2. 数据如果标记相同字母则表示差异不显著, $P>0.05$ 。

过氧化物值(POV)一个较全面、客观衡量油脂氧化变质程度的质量指标, 是指 1 g 脂肪中所含的已氧化生成的氢过氧化物的克当量数^[5]。表 1 中数据显示, 随着贮藏时间的延长, 过氧化值呈现升高降低交替的变化。30 d、60 d 和空白组的过氧化值差异不显

著($P>0.05$)。0 d~15 d 的时间段内,过氧化值升高,且差异显著($P<0.05$),到30 d时,过氧化值又降低,且差异显著($P<0.05$),可能是由于抗氧化剂起到了抗氧化的效果,抑制了脂肪继续氧化;特别是第45 d,过氧化值最高,与其他组差异极度显著($P<0.01$),可能是因为抗氧化剂推迟了脂肪氧化的时间,此时,抗氧化剂作用已下降甚至消失,脂肪氧化剧烈,生成了大量的氢过氧化物(ROOH)^[6],过氧化值升高;但是由于氢过氧化物属于脂肪氧化的中间产物,极不稳定,又参与以后的一系列变化,生成一些短链醛、酮等,所以在45 d~60 d内过氧化值又降低。此过程又能很好的解释在30 d、60 d和空白组差异不显著($P>0.05$)的原因。

通常认为 TBA 值能够反映脂肪最终氧化程度,因为丙二醛是脂肪氧化的二级产物^[5]。它是反映肉类制品在贮藏过程中氧化变质程度的直接指标。在贮藏期间,五组 TBA 值总体变化趋势一致,即当贮藏时间为0 d~45 d时,TBA随着贮藏时间的延长而增大,当贮藏时间为45 d~60 d时,TBA随着贮藏时间的延长而少许的降低。由表1可以看出,在整个贮藏过程中,TBA有升有降,0 d~45 d时,TBA值增大,表明脂肪氧化程度不断加深;45 d~60 d时,TBA值减小是由于醛、酮、酸等小分子化合物具有挥发性。所以在贮藏过程中,随着脂肪氧化的动态体系,TBA值呈现出如表1所示的变化趋势。

2.2 贮藏过程中不同浓度 BHA 对脂肪氧化的影响

如表2所示,在-18℃贮藏条件下,在30 d时,酸价较大,过氧化值均低于其他任何时期,说明此时脂肪的水解程度大于氧化程度;而在45 d时,TBA值最高,表明脂肪氧化进入氧化后期,大量过氧化物发生一系列变化,生成一些短链醛、酮、酸等小分子物质,丙二醛含量显著上升。

表中数据显示:添加不同浓度的BHA和空白组对照有显著差异($P<0.05$),说明添加一定量的BHA对脂肪的水解具有抑制作用。0 d时添加BHA浓度为0.20 g/kg时与其他组(包括空白组)存在显著差异($P<0.05$),且酸价较大,这可能是由于BHA属于酚类,显弱酸性造成的。在15 d、30 d和45 d时,添加浓度0.15 g/kg和0.20 g/kg的BHA之间没有显著差异($P>0.05$),而和添加其他浓度的BHA差异显著($P<0.05$),且添加BHA浓度为g/kg和0.20 g/kg的酸价较其他浓度低,表明抗氧化剂抑制脂肪水解的程度,当添加浓度0.20 g/kg时酸价最低(除0 d外)。

过氧化值主要用来测定过氧化氢含量,它可以反映肉制品中脂肪氧化的程度。过氧化值高,说明脂肪

氧化的中间产物积累较多,但这些中间产物随着累积会很快进一步发生氧化反应,生成低分子的醛、酮、酸等物质^[7]。表2显示,添加不同浓度的BHA对过氧化值有一定的抑制作用。30 d时,BHA对脂肪的氧化具有抑制作用,随着浓度的增加,抗氧化效果加强,添加BHA浓度为g/kg时,抗氧化效果最好。但是在同一时期添加BHA浓度0.15 g/kg和0.20 g/kg的BHA之间没有显著差异($P>0.05$),说明添加BHA浓度0.15 g/kg和0.20 g/kg的抗氧化效果没有显著的区别,综合经济效益,所以添加BHA浓度0.15 g/kg BHA抗氧化效果最好。

表2 BHA 浓度对脂肪氧化的影响

Table 2 Effects of BHA concentrations on fat oxidation of the chicken strips

| 时间 /d | 浓度 (g/kg) | 酸价/ (10 ⁻² mg/g) | 过氧化值/ (mmol/kg) | TBA 值/ (10 ⁻² mg/g) |
|-------|-----------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 0.00 | 2.0110±0.0842 ^c | 0.8895±0.1258 ^{bc} | 0.2482±0.0485 ^a |
| | 0.05 | 1.6520±0.0451 ^c | 0.5871±0.0913 ^{cd} | 0.2419±0.0676 ^a |
| | 0.10 | 3.7513±0.4850 ^b | / | 0.1500±0.0485 ^{ab} |
| | 0.15 | 3.2246±0.0904 ^b | 3.2189±0.4909 ^a | 0.1579±0.0008 ^{ab} |
| | 0.20 | 4.7734±0.2794 ^a | 1.9844±0.3541 ^{ab} | 0.0574±0.0539 ^b |
| 15 | 0.00 | 2.9431±0.047 ^a | 9.8636±0.2648 ^a | 0.3244±0.0242 |
| | 0.05 | 1.1632±0.2390 ^d | 6.0803±0.8388 ^{bc} | 0.3244±0.0242 |
| | 0.10 | 1.8681±0.0723 ^c | 6.4195±0.2893 ^b | 0.3244±0.0154 |
| | 0.15 | 1.5992±0.0514 ^b | 4.6997±0.1264 ^c | 0.3473±0.0443 |
| | 0.20 | 1.5290±0.0747 ^b | 6.0919±0.0675 ^{bc} | 0.3418±0.0402 |
| 30 | 0.00 | 2.2473±0.1230 ^d | 2.3863±0.1159 ^a | 0.6427±0.0083 ^a |
| | 0.05 | 2.6751±0.0680 ^b | 1.2364±0.0556 ^b | 0.3993±0.0083 ^b |
| | 0.10 | 2.6594±0.0408 ^b | 1.0030±0.0473 ^b | 0.4337±0.0114 ^b |
| | 0.15 | 2.1396±0.2933 ^a | 0.7071±0.0759 ^c | 0.3085±0.0044 ^c |
| | 0.20 | 2.0482±0.2230 ^a | 0.7349±0.0652 ^c | 0.3282±0.0295 ^c |
| 45 | 0.00 | 1.6437±0.0321 ^c | 15.5131±3.7308 ^c | 0.9290±0.0618 ^a |
| | 0.05 | 2.1451±0.0347 ^a | 47.4687±2.0781 ^a | 0.9541±0.0205 ^a |
| | 0.10 | 1.8442±0.0172 ^b | 28.5160±3.1912 ^b | 0.4768±0.0026 ^b |
| | 0.15 | 1.4878±0.0357 ^d | 28.5187±0.5468 ^b | 0.4465±0.0149 ^b |
| | 0.20 | 1.4537±0.0104 ^d | 22.2409±0.4253 ^{bc} | 0.4205±0.0029 ^b |
| 60 | 0.00 | 3.2580±0.2028 ^a | 6.3787±2.7033 ^a | 0.8126±0.0167 ^a |
| | 0.05 | 3.1659±0.0486 ^a | 1.3117±0.0594 ^b | 0.4134±0.0158 ^c |
| | 0.10 | 2.4284±0.2028 ^b | 2.6912±0.0541 ^{ab} | 0.5083±0.0075 ^b |
| | 0.15 | 3.2037±0.0486 ^a | 1.5143±0.0376 ^b | 0.2629±0.0074 ^d |
| | 0.20 | 2.1317±0.0860 ^b | 2.0286±0.0984 ^b | 0.4041±0.0171 ^c |

注: 1. 数据没有共同上标字母者表示差异显著, $P<0.05$;

2. 数据如果标记相同字母则表示差异不显著, $P>0.05$ 。

表2中数据显示:添加不同浓度的BHA对硫代巴比妥酸值(TBA)影响较为明显。在15 d时,添加不同浓度的BHA无显著差异($P>0.05$),可能是由于抗氧化剂的抗

氧作用,脂肪还没有发生大量裂解生成较多小分子醛类物质,此时TBA值较低;在45 d时,添加浓度为0.10、0.15、0.20 g/kg的BHA无显著差异($P>0.05$);浓度为0.05 g/kg的BHA和空白组也无显著差异($P>0.05$),但TBA值较大,而与其他浓度组差异显著($P<0.05$),说明此时添加低浓度的抗氧化剂的抗氧化作用下降,脂肪已经发生较明显的氧化,而添加浓度为0.15 g/kg的BHA抗氧化效果较好。

TBA值是反映脂肪氧化较为准确的指标,是目前国内外应用较为广泛的指标,而酸价和过氧化值反映的是脂肪氧化的中间过程。因此,通过两个图表的对比结合得知:在0 d~45 d的贮藏时间内,随着时间的延长,脂肪氧化逐渐加强;对于添加不同浓度抗氧化剂时,30 d内,添加BHA浓度为0.15 g/kg时,抗氧化效果较理想。

3 结论

3.1 在-18 °C恒温条件下,随着时间的延长,酸价先降低又升高;过氧化值呈现升高降低交替的现象;TBA值持续升高,最后阶段稍微下降。

3.2 BHA对脂肪氧化具有抑制作用,随着浓度的增加,抗氧化效果逐渐加强;BHA添加浓度为0.15 g/kg时,抗氧化效果较理想。

参考文献

- [1] 刘琳,张德权,贺稚非.调理肉制品保鲜技术研究进展[J].肉类研究,2008,3:121-123
- [2] 杜荣标,谭伟棠.食品添加剂使用手册[M].北京:中国轻工业出版社,2002
- [3] 闫文杰,李兴民,安媛,江玉霞,等.金华火腿传统加工中的脂肪氧化研究[J].食品工业科技,2007,28(1):66-68
- [4] 柳艳霞,赵改名,李苗云.氧化剂对金华火腿抗氧化效果的研究[J].食品与发酵工业,2009,35(2):66-69
- [5] 许鹏丽,肖凯军,等.广式腊肠质量的评价及控制[J].现代食品科技,2008,24,(10):1036-1041
- [6] 阚建全.食品化学[M].北京:中国农业大学出版社,2002
- [7] Guadagni D G, Buttery R G, Turnbaugh J G. Odors thresholds and similarity ratings of some potato chip components [J]. Food Agric., 1972, 23: 1435-1444