

溫度與抗氧化劑對魷內臟油脂貯藏安定性之影響

彭昌洋

Effects of Temperature and Antioxidant on Stability of Squid Visceral Oil during storage

Chang-Yang Perng

The effects of temperature and antioxidant on stability of squid visceral oil during storage were studied. Refined squid visceral oil divided into three groups: one control group (without antioxidant) and two treatment groups (with either 0.02% BHA or 0.02% α -Tocopherol). Each of the above samples was stored in different vials and were incubated at 30°C, 5°C and -20°C respectively. During a period of six months storage, the changes of AV, POV, CoV, EPA decrease rate and DHA decrease rate of all three sample were analyzed each month. It was found that the stability of refined visceral oil in different temperature was: -20°C > 5°C > 30°C. At 5°C and 30°C, the stability of the treated oil was better than that of the control group. At -20°C, there was no significance within three groups.

From the above results, we concluded that low temperature storage (-20°C or 5°C) the quality of refined squid visceral oil in high stability. Besides, the storage time of lipid can be prolonged by adding a suitable amount of antioxidant.

前 言

魷魚內臟占全魷重的 15 ~ 20%，是魷魚加工利用上的一項數量龐大的廢棄物。由於其含油率甚高，以赤魷內臟為例，其粗脂肪高達 36%，若不善加利用，則不但造成經濟上的損失，而且更是一大環境污染源。因此自民國 71 年起在我們研究室中即開始從事此種廢棄物之利用⁽¹⁾。目前在魷內臟油脂的利用工作上已完成了魷內臟油的精製⁽²⁾及食用化安全性的探討⁽³⁾。由這些工作當中，我們發現魷內臟油中富含不飽和脂肪酸，尤其是 EPA 更高達 10% 以上，而且此等成分業已經過 Dyerberg⁽⁴⁾，熊谷⁽⁵⁾，Kromhout⁽⁶⁾ 及 Phillipson⁽⁷⁾ 等人的研究結果指出，對於預防動脈硬化，防止血栓症的發生及減少高脂血症均極為有效果的，因此也更增加了魷內臟油的利用價值。

也因為魷內臟油中富含不飽和脂肪酸，尤其是 ω 3 系列的 EPA 及 DHA 成分，均是極為容易氧化的脂肪酸，因此有需要對其安定性進行了解。針對此目的，我們將魷內臟油施以不同處理（加與不加抗氧化劑）後，再在不同的溫度下（30°C、5°C 及 -20°C）貯藏，藉以了解其品質的變化與 EPA、DHA 等成分的改变情況，以做為實際應用上的參考。

材料與方法

一、供試樣品之製備：

(一)原料油：取自屏東縣海峰漁牧場之養殖用油，係將赤魷 (*Ommastrephes bartrami*) 內臟經自家消化，過濾後，再經超高速遠心分離所得之精油。

(二)供試油脂之精製⁽²⁾：將粗油經 4 N NaOH 中和、水洗後，再以脫色劑脫色處理之，即可得澄清透明之精製油脂。

二、貯藏試驗：

(一)貯藏條件：將上述之精製油脂，分為三組，一組添加 0.02 % 之 BHA，另一組添加 0.02 % 之 α -Tocopherol，此兩組為試驗組；最後一組不添加任何抗氧化劑當做對照組。將三組樣品分裝於小玻璃瓶中，密封之，再分置於 30°C、5°C 及 -20°C 的恆溫箱中，進行貯藏試驗。

(二)測定項目：

1. A.V.、POV 及 COV：參照過酸化脂質實驗法⁽⁸⁾，進行測定。

2 EPA 及 DHA 之減少率：先將油脂進行甲酯化⁽⁹⁾，再以氣相層析儀進行分析。使用儀器為 Varian 3700 GC；管柱為 2 m × 1/8" 不銹鋼管柱，充填劑為 15 % DEGS on Chrom W AW 80/100，FID 溫度為 260°C，注射口溫度為 240°C，管柱初溫為 140°C，維持 2 分鐘；升溫條件為 5°C/min，管柱終溫為 220°C；氮氣、氫氣及空氣流速分別為 30 ml/min、30 ml/min 及 300 ml/min 使用此條件可在 30 分鐘完成分析。

將所得層析圖中脂肪酸波峯 (peak) 面積代入下列公式計算之。

(1) EPA Decrease rate (%)

$$= \left(1 - \frac{C_{20:5} / C_{16:0}}{C_{20:5} / C_{16:0}} \right) \times 100$$

(2) DHA Decrease rate (%)

$$= \left(1 - \frac{C_{20:5} / C_{16:0}}{C_{20:5} / C_{16:0}} \right) \times 100$$

註：1. $C_{16:0}$ 、 $C_{20:5}$ 及 $C_{22:6}$ 為各脂肪酸波峯之面積。

2. t_0 為貯藏起始； t 為已貯藏之月數。

結果與討論

魷魚內臟精製油的 AV 為 0.34、POV 為 11.9 meq/kg、COV 為 20.7 meq/kg。其脂肪酸組成如表 1 所示，飽和脂肪酸 (Saturated) 為 22.57 ± 0.05 %、單烯酸 (Monoenoic) 為 33.73 ± 0.12 %、多烯酸 (Polyenoic) 為 43.70 ± 0.17 %；其飽和脂肪酸比秋刀魚油脂為低，而多烯酸則高出甚多⁽¹⁰⁾。其多烯酸中又以 EPA 17.45 ± 0.06 %、DHA 22.66 ± 0.13 % 占絕大多數，兩者加起來為多烯酸的 91.8 %，均比大多數魚類來得高⁽¹¹⁾。

關於貯藏期間魷魚內臟油脂之品質變化情形，我們由各項試驗結果得知：

一、由 A.V. 的變化情形發現 (如圖 1 所示)，貯藏於 30°C 時，三組樣品在前 5 個月均呈現緩慢增加的情況，從第 5 個月以後轉為急速增加，至第 6 個月，對照組與添加 0.02 % BHA 及添加 0.02 % α -Tocopherol 三者的 A.V. 分別為 16.90、2.41 及 6.40；足見對照組比試驗組為高。而貯藏在 5°C 及 -20°C 兩溫度下，其 A.V. 僅在前 1 個月略為增加，以後則維持不變，三組間並無差異。

二、POV 的變化情形 (見圖 2)，貯藏在 30°C 時，對照組呈現急遽上升的現象，於第 3 個月達最高量 (526.6 meq/kg) 隨後即急速下降，由此可見其氧化誘導期甚短且氧化作用甚為迅速。試驗組則較為緩和，於第 2 個月達最高量，添加 0.02 % BHA 者為 388.2 meq/kg，添加 0.02 % α -Tocopherol 者為 223.3 meq/kg，隨後即下降之。貯藏於 5°C 時，對照組與試驗組之變化量均趨於緩和，但仍以對照組為高。至於貯藏於 -20°C 時，則三者之 POV 值均無甚增加且無差異。

表1 魷內臟油脂肪酸組成
Table 1 Fatty acid composition of squid viscera oil. *1

脂肪酸種類 Kind of fatty acid	含量(%) Contents (%) *2
14:0	4.17 ± 0.02
15:0	0.35 ± 0.01
16:0	15.56 ± 0.04
16:1	4.65 ± 0.01
16:2	0.84 ± 0.02
18:1	20.54 ± 0.12
18:2	0.91 ± 0.04
18:3	0.69 ± 0.01
20:0	2.50 ± 0.01
20:1	8.55 ± 0.05
20:4	1.16 ± 0.03
20:5	17.45 ± 0.06
20:6	22.66 ± 0.13
飽和脂肪酸 Saturated	22.57 ± 0.05
單 烯 酸 Monoenoic	33.73 ± 0.12
多 烯 酸 Polyenoic	43.70 ± 0.17

*1 脫色後油脂

*1 After decolourization.

*2 三重覆平值±標準偏差

*2 Values represent the mean ± standard deviation for triplicate analyses.

四由EPA減少率來比較，貯藏於30°C時，其值在前5個月均甚低且保持穩定狀態，至第5個月以後才急速的增加，至第6個月時分別是對照組為54.93%，添加0.02%BHA者為20.85%，添加0.02% α -Tocopherol者為42.94%，對照組較試驗組的EPA減少率為高。至於貯存在5°C及-20°C的各組其EPA均甚為穩定（見圖4）。

五由DHA減少率來判斷（見圖5），發現貯藏於30°C的各組樣品均在前5個月呈現緩慢持續增加的情況，至第5個月以後才急速上升，至第6個月分別是對照組為88.02%，添加0.002%BHA者為53.23%，添加0.02% α -Tocopherol者為74.06%。至於貯藏在5°C及-20°C的各組樣品，其情況呈現持續緩慢增加的趨勢；足見DHA遠比EPA為不穩定，雖在低溫及抗氧化劑添加的處理下仍會緩慢的減少。

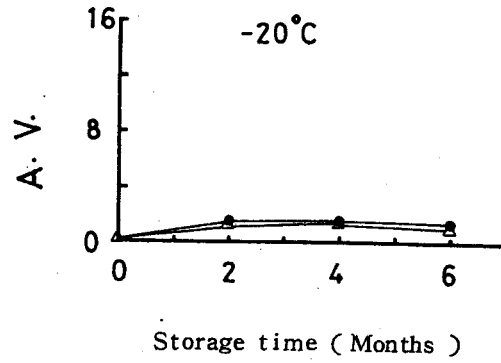
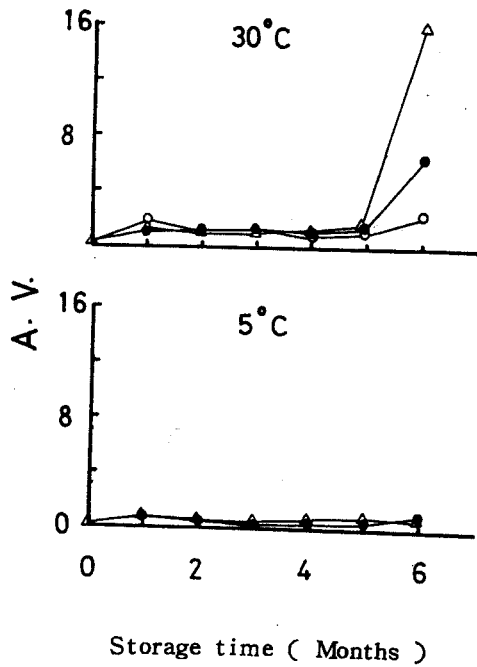


圖 1 魷內臟油脂於貯藏期間酸價的變化情形
 △—△—對照組；○—○—添加 0.02 % BHA
 ；●—●—添加 0.02 % α - Tocopherol
 Fig. 1 Changes of acid value of squid visceral oil during storage. △—△— control; ○—○— 0.02 % BHA added; ●—●— 0.02 % α-Tocopherol added

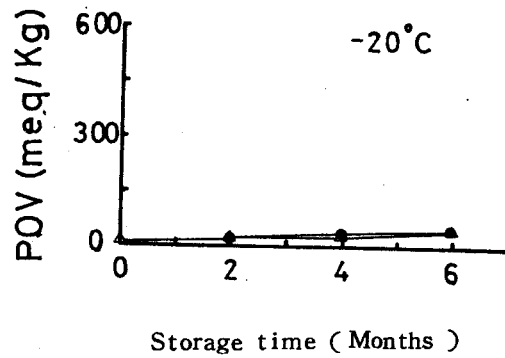
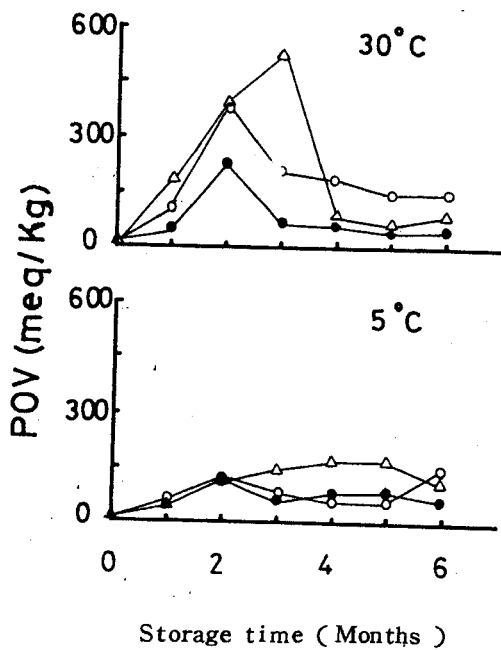


圖 2 魷內臟油脂於貯藏期間過氧化物價的變化情形 (符號之意義如圖 1)
 Fig. 2 Changes of peroxide value of squid visceral oil during storage. The symbols used were also as same as Fig. 1.

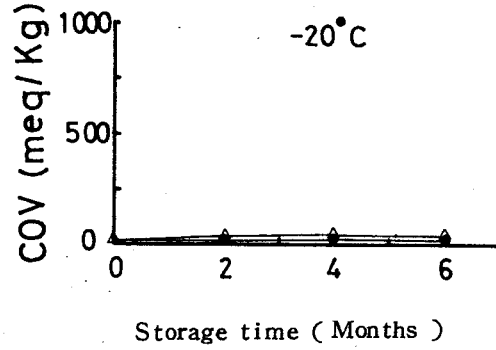
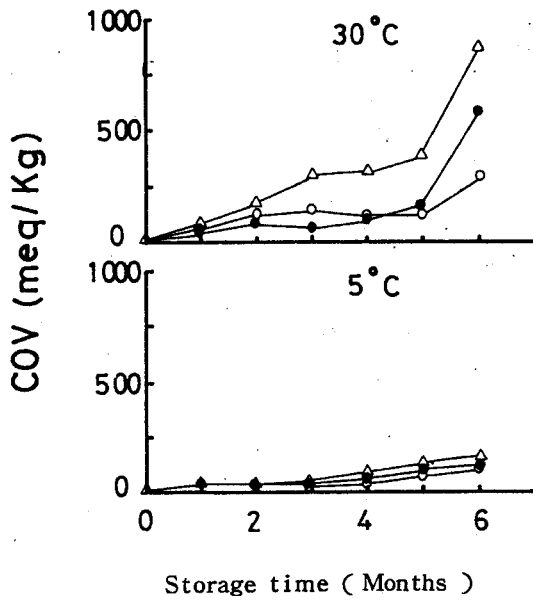


圖 3 魷內臟油脂於貯藏期間氧基化合物價的變化情形 (符號之意義如圖 1)

Fig. 3 Changes of carbonyl value of squid visceral oil during storage. The symbols used were also as same as Fig. 1.

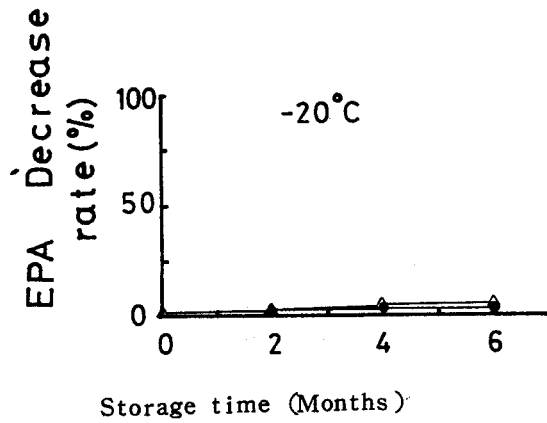
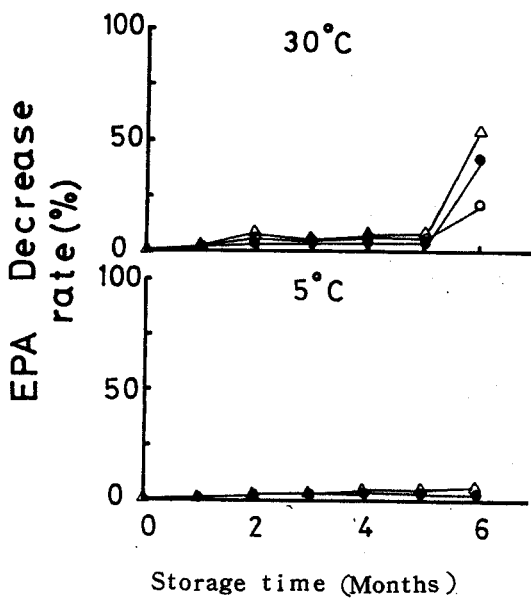


圖 4 魷內臟油脂於貯藏期間EPA 減少率的變化情形 (符號之意義如圖 1)

Fig. 4 Changes of decrease rate of EPA of squid visceral oil during storage. The symbols used were also as same as Fig. 1.

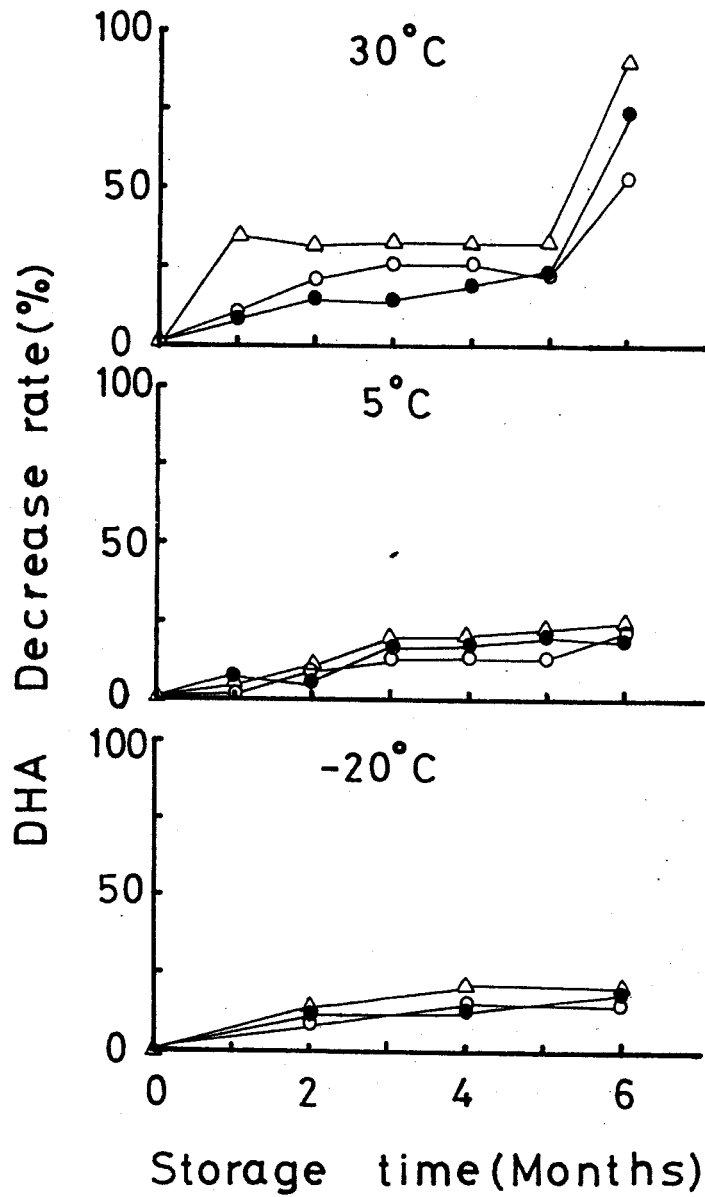


圖 5 魷內臟油脂於貯藏期間DHA 減少率的變化情形
(符號之意義如圖 1)

Fig. 5 Changes in decrease rate of DHA of squid viscera oil during storage. The symbols used were also as same as Fig. 1.

由於光線、溫度及處理方式等因素均會影響抗氧化劑的殘存情形⁽¹²⁾，故在高溫（30°C）的貯藏條件下，添加抗氧化劑在初期（1至5個月）有相當良好的效果，但在貯藏時間增長（第5個月以後），由於抗氧化劑的殘存情形已大大的減少，所以效果已減弱。

庄野及豐水^{(13)~(16)}，曾研究以DHA的減少率來做為水產製品中脂質氧化的指標以及魚類在低溫下貯藏時其脂質變化情形的指標，發現DHA減少率與脂質劣變有極為一致的相關性。由本試驗的結果亦發現DHA的變化相當的靈敏，且隨著貯藏溫度的不同與處理別而有差異，因此可提供做為魚油貯藏安定性的指標。

綜合各個試驗數據，我們發現，降低貯藏溫度是增加鮫內臟油脂安定性相當有效的方法。若併用抗氧化劑則在高溫貯存中可延長油脂氧化的誘導期並減弱氧化作用。此外我們亦發現在鮫內臟油脂中所富含的EPA及DHA成分，其中EPA相當的穩定，尤其在低溫（5°C及-20°C）下幾無變化產生。然而DHA則很容易改變，雖在低溫（5°C及-20°C）下仍會緩慢持續的減少，而在30°C中貯藏則減少的極為迅速。此外根據Suzuki⁽¹⁷⁾的研究結果指出良好的包裝及吸氧劑（Oxygen Absorber）的使用對於增進魚油中 ω 3多不飽和酸脂肪的安定性極為有效，可做為實用上的參加。

摘 要

為了探討鮫魚內臟油脂的安定性，將鮫內臟油脂精製脫色後分為三組；一組添加0.02%BHA，一組添加0.02% α -Tocopherol，最後一組不添加任何抗氧化劑做為對照組，將三組樣品均分裝於小玻璃瓶中，密封之，再分置於30°C、5°C及-20°C的恆溫箱中進行貯藏試驗。

經過六個月的試驗，由所測定A.V.、POV、COV、EPA Decrease rate及DHA Decrease rate等參數的結果發現，不同溫度下鮫內臟油脂的安定性為-20°C > 5°C > 30°C；而在30°C及5°C時試驗組均比對照組為穩定，貯藏於-20°C時三者無差異。

因此採用低溫（5°C或-20°C）貯藏的方法對增進鮫內臟油脂的安定性極為有效，而併用抗氧化劑則可有效的延長高溫（30°C）時油脂的品質。

參考文獻

1. 賴永順、吳素珠、陳主惠（1983）。烏賊類加工廢料之利用研究—赤鮫廢棄物之利用。台灣省水產試驗所試驗報告，35，211-220。
2. 賴永順、王文政、蔡慧君（1985）。鮫魚內臟油精製試驗。台灣省水產試驗所試驗報告，39，135-142。
3. 賴永順、蔡慧君、王文政（1986）。鮫內臟油之酯化及以食用油為目標之安全性試驗。台灣省水產試驗所試驗報告，印刷中。
4. Dyerberg, J., H. O. Bang and E. Stoffersen（1978）。Eicosapentaenoic acid and prevention of thrombosis and atherosclerosis. *The Lancet*, 15, 117-119.
5. 熊谷 朗、寺野 隆、濱崎智仁、平井愛山（1981）。EPAと動脈硬化。醫學と藥學，6(3)，545-550。
6. Kromhout, D., E. B. Bosschieter and C. de L. Couland(1985). The inverse relation between fish consumption and 20-year mortality from coronary heart disease. *The New England J. of Medicine*. 312(19), 1205-1209.
7. Phillipson, B. E., D. W. Rothrock, W. S. Harris and D. R. Illingworth（1985）。Reduction of plasma lipids, lipoprotein, and apoproteins dietary fish oils in patients with hypertriglyceridemia. *ibid.*, 312(19), 1210-1216.

8. 金田尚志、植田伸夫 (編著) (1983). 過酸化脂質實驗法。醫齒藥出版株式會社出版。
9. A. O. A. C. Official Methods of Analysis (1984). 14th ed., 513 - 514.
10. 彭昌洋、楊俊郎 (1986). 血合肉油脂之利用—秋刀魚油脂之製備及其貯藏耐性之探討。台灣省水產試驗所試驗報告, 印刷中。
11. 大鶴 勝、藤井美由紀、石永正隆、鬼頭 誠 (1984). 魚の脂肪酸組成—山口縣近海產魚の脂肪酸組成。日本農藝化學會誌, 58(1), 35 - 42.
12. 太田靜行 (1986). 種種處理による酸化防止劑の量的變化。New Food Industry, 28(1), 88 - 96.
13. 庄野壽彦、豐水正道 (1971). 魚肉の低温貯藏 (5°C) 中における脂質構成脂肪酸の變化—脂質酸化指標としこの C_{22:6} 酸減少率。日本水產學會誌, 37(9), 912 - 918.
14. 庄野壽彦、豐水正道 (1972). 水產製品の脂質變化指標としこの C_{22:6} 酸減少率。日本九州大學農學芸誌, 第 1 - 4 號, 233 - 239.
15. 庄野壽彦、豐水正道 (1973 - a). 低温貯藏中における魚肉の脂質變化—I。C_{22:6} 酸減少によるマアジ肉の脂質加水分解と酸化の表示。日本水產學會誌, 39(4), 411 - 416.
16. 庄野壽彦、豐水正道 (1973 - b). 低温貯藏中における魚肉の脂質變化—III, マアジ肉の脂質變化パターン。日本水產學會誌, 39(4), 417 - 421.
17. Suzuki, H., S. Weda, S. Hayakawa and S. Tamura (1985). Effect of oxygen absorber and temperature on ω 3 polyunsaturated fatty acid of sardine oil during storage. J. of Food Science. 50, 358 - 360.