

饲料用油脂新鲜度评价体系的研究

刘耀敏¹ 毛艳贞¹ 宋军¹ 张瑞¹ 周秀梅¹ 张凤枰^{1,2}

(1.通威股份有限公司,四川成都610041;2.上海海洋大学食品学院,上海201306)

摘要:试验通过对国家食用油脂标准的研究、对市售的大豆油、鱼油、猪油的油脂新鲜度各项指标进行实测研究,在常用的新鲜度指标(感官、酸价、过氧化值)的基础上,引入克雷斯定性试验,并与感官、酸价、过氧化值、皂化值和丙二醛值做相关性分析,发现:在国家标准食用油脂的19项指标中有关新鲜度的指标有酸价、过氧化值、丙二醛、碘价、皂化值,饲料用油脂还暂无国家标准,但单纯用一个、两个或者多个指标并不能有效地评价油脂的新鲜度,大豆油、鱼油对酸价并不敏感,而首次在饲料用油脂新鲜度评价中引入的克雷斯定性试验、丙二醛值对于鱼油和猪油的氧化酸败程度敏感,而且呈正相关。鉴于油脂新鲜度处于动态变化中,市场环境又特别复杂,存在掺假、加碱调低酸价等违法行为,所以对其新鲜度的评价,不应该单用一项或者几项指标孤立地、机械地按照标准判定,而应该通过一个新鲜度的评价指标体系,结合各指标综合判断,能够更有效、更合理地评价油脂的新鲜度,达到有效地控制油脂新鲜度的目的。

关键词:饲料用油脂;新鲜度;克雷斯定性试验;酸价;过氧化值;丙二醛

中图分类号:S816.79

文献标识码:A

文章编号:1001-991X(2012)07-0061-04

未掺假的、新鲜的、质量指标正常的饲料用油脂,其能量通常是碳水化合物和蛋白质的2.25倍^[1],在动物处于炎热环境下,饲料中添加油脂可以明显减小热应激,同时提供亚油酸、亚麻酸、DHA、EPA等必需脂肪酸,提高动物生产水平,改善适口性,提高动物的采食量,改善饲料的加工性能,增加饲料的稳定性。因此在饲料工业中,常常用到鱼油、猪油、大豆油、玉米油以及混合油等油脂,色清、味香、新鲜的真正油脂成了饲料企业不可或缺的高价值原料,国内常规鱼料粗脂肪多数在4%~6%,国外鲑鱼饲料中油脂用得很多,粗脂肪高达28%。但是油脂的氧化酸败会影响动物生物膜的流动性和完整性,造成蛋黄及肉鸡皮肤、脚胫着色不佳、鱼体体色变化,可使酶(如核糖核酸酶、胰蛋白酶、胃蛋白酶)失活,肝和小肠上皮细胞损伤影响免疫机能,致小肠、肝脏肥大,饲料利用效率降低,饲料适口性降低,从而影响动物采食,甚至出现拒食、中毒或死亡,饲料营养价值降低;氧化酸败产生的胆固醇-2-环氧物、苯并芘有致突变作用,甚至影响肉及肉制品的质量。所以饲料企业对饲料用油脂的新鲜度控制显得非常重要。鉴于市场环境又特别复杂,存在有

不法厂商加碱调低酸价的行为,油脂始终处于动态变化中,过氧化值只能反映氧化初期情况,所以对饲料用油脂的新鲜度评价体系进行研究,寻找更合理的新鲜度指标、评价标准,形成一个新鲜度指标的评价体系,对于饲料企业非常迫切。本文通过对国家食用油脂标准的研究、对油脂新鲜度的评价体系进行试验研究,引入克雷斯定性试验,鱼油指标中引入丙二醛值,把几个指标结合起来,综合判断,为饲料企业提供了一个合理、有效评价油脂新鲜度的方法体系,类似的研究在饲料行业还未见报道。

1 材料与方法

1.1 材料

市售的饲料用大豆油、猪油、鱼油。

1.2 试剂

盐酸,分析纯,四川西陇化工有限公司生产;0.1%间苯三酚乙醇溶液,用成都科龙化学试剂厂产的分析纯间苯三酚、乙醇,按比例配制。

1.3 仪器

美国铂金埃尔默公司的Lambda 35紫外可见分光光度计。

1.4 方法

克雷斯定性试验^[2]:取试样5 ml于试管中,加入浓盐酸5 ml,用橡皮塞塞好管口,剧烈振荡10 s左右,再加0.1%间苯三酚乙醇溶液5 ml,加塞剧烈振荡10 s左右,使酸层分离,观察下层溶液颜色:阳性,下

作者简介:刘耀敏,硕士,高级工程师,从事饲料、水产品、肉及肉制品质量安全指标检测和研发。

收稿日期:2011-10-14

层呈桃红色或红色表示油脂已酸败 ;阴性 ,下层呈浅粉红色或黄色表示未酸败。

酸价 :按照《GB/T 5530—2005 动植物油脂 酸值和酸度测定》测定 ;

过氧化值 :按照《GB/T 5538—2005 动植物油脂 过氧化值测定》测定 ;

丙二醛 按照《GB/T 5009.181—2003 猪油中丙二醛的测定》测定 ;

皂化值 按照《GB/T 5534—2008 动植物油脂皂化值的测定》测定。

2 结果与讨论

2.1 油脂国家标准中新鲜度的相关指标(见表 1)

表 1 国家标准中油脂新鲜度的相关指标^[3-5]

项目	指标		
	大豆油	鱼油	猪油
酸价(mgKOH/g)	4	5	5
过氧化值(mmol/kg)	7.5	8	5
皂化值(mg/g)	189~195	180~192	193~220
丙二醛值(mg/kg)	-	-	5

2.2 大豆油的新鲜度分析(见表 2)

表 2 大豆油新鲜度试验结果

项目	感官评定	克雷斯特性试验	酸价(mgKOH/g)	过氧化值(mmol/kg)	皂化值(mg/g)
大豆油 1#	无豆腥味、橙黄、透明	阳性;深桃红色	1.3	1.5	193
大豆油 2#	正常豆腥味、橙黄、透明	阴性;黄中带浅粉红	2.4	1.8	194
大豆油 3#	无味、浅黄色、较透明	阴性;很浅的粉红	0.1	0.7	191
大豆油 4#	正常豆腥味、橙黄、透明	阴性;黄色	2.6	0.8	190
大豆油 5#	正常豆腥味、橙黄、透明	阴性;黄色	1.2	0.2	197
大豆油 6#	无味、浅黄、透明	阳性;明显桃红	0.2	2.8	188
大豆油 7#	无味、浅黄、透明	阴性;很浅的粉红	0.1	1.3	193

克雷斯特性试验的意义在于 油脂氧化产生的环氧丙醛类及酮类化合物 ,会与 0.1%的间苯三酚乙醇溶液发生呈色反应 ,可定性反映油脂氧化变质与否 ,是商业、卫生监督部门用于脂肪氧化的一种试验方法,克雷斯特性试验呈阴性——溶液下层黄色或者浅粉红色即合格,如果阳性——桃红色、红色,不合格。从表 2 可以看出,酸价都在 4 mgKOH/g 以下,按照国家大豆油标准判定应该都是合格的,但酸价很低,仅 0.2 mgKOH/g 6# 大豆油,克雷斯特性试验却显阳性:明显桃红,过氧化值的大小跟克雷斯特性试验成正相关的关系,因此饲料企业可以考虑增加克雷斯特性试验,而去掉酸价指标。皂化值是指中和 1 g 油脂中所含全部游离脂肪酸和结合脂肪酸(甘油酯)所需氢氧化钾的毫克数,即皂化 1 g 油脂所需氢氧化钾的毫克数。皂化值即油脂脂肪酸平均相对分子量,是一个特性值,它反映油脂的中、短链脂肪酸的比例,用于饲料配方人员选择用何种油脂有效,并非真正意义上的新

鲜度指标。在正常的油脂种类中,皂化值高的品种,平均分子量小,脂肪酸的平均链长就越短,利用率高;14 碳以下的中、短链脂肪酸可以直接通过门静脉进入肝脏,作为快速能量源被动物利用,已经得到广泛认可。但氧化酸败严重,游离脂肪酸的数量较大时,皂化值也较高,所以皂化值应是一个合理的范围,不能作为单独指标用于油脂判定,过高的皂化值,超过标准上限,说明发生氧化酸败。皂化值显示,所有样品都在正常范围,与克雷斯特性试验、过氧化值并不呈正相关。因此,评价大豆油新鲜度,不必检测酸价,可检测感官和克雷斯特性试验,如果克雷斯特性试验阳性,再检测过氧化值,以达到快速有效评价大豆油新鲜度的目的。

2.3 猪油的新鲜度分析(见表 3)

从表 3 可以看出 2#、3# 猪油感官看有哈喇味,酸价在所有样品中最高,分别为 10.4、7.5 mgKOH/g,都超过国家标准规定值 5 mgKOH/g,丙二醛值也较高,与克雷斯特性试验颜色深浅正相关,能较好反映氧化

表 3 猪油新鲜度试验结果

样品编号	感官评定	克雷斯特性试验	酸价(mgKOH/g)	过氧化值(mmol/kg)	皂化值(mg/g)	丙二醛值(mg/kg)
猪油 1#	有腊肉味、乳白色、凝固	黄色	4.7	0.7	195	0.44
猪油 2#	有哈喇气味、灰黄色、半凝固	黄中带很浅的粉红	10.4	0.8	197	2.34
猪油 3#	有哈喇气味、灰黄色、凝固	深黄	7.5	0.3	200	0.92
猪油 4#	猪油香、灰黄色、半凝固	浅粉红	1.5	2.4	194	0.97
猪油 5#	油炸香味、黄色、半凝固	很浅的粉红	3.2	2.9	201	0.30

酸败情况,但过氧化值却很低,全部合格,猪油对过氧化值不敏感。皂化值显示,在正常范围,因此,对于猪油的新鲜度评价,可不测过氧化值,直接看感官正常,再做克雷斯定性试验:阴性——溶液下层黄色或者浅粉红色即合格,如果阳性——桃红色、红色,不合格,加

测酸价应 5 mgKOH/g 以下,加测丙二醛值应 2 mg/kg 以下,以达到快速有效评价猪油新鲜度的目的。

2.4 鱼油的新鲜度分析

从表 4 可以看出,本试验所有鱼油样品酸价都很低,都小于 5 mgKOH/g 的国家标准,鱼油对酸价指标

表 4 鱼油新鲜度试验结果

项目	感官评定	克雷斯定性试验	酸价 (mgKOH/g)	过氧化值 (mmol/kg)	皂化值 (mg/g)	丙二醛值 (mg/kg)
国产鱼油 1#	鱼香味、红棕色、透明	黄中带很浅的粉红	0.5	0.9	186	7.60
国产鱼油 2#	鱼腥味、深红棕色、透明	黄中带稍深的粉红	0.6	1.0	187	2.70
国产鱼油 3#	鱼腥味、红棕色、透明	黄中带稍深的粉红	0.5	2.5	191	8.80
国产鱼油 4#	鱼香味、浅红棕色、不透明	浅粉红	0.7	2.1	191	6.70

不敏感,而丙二醛值很高,反映鱼油氧化酸败有效,跟克雷斯定性试验颜色的深浅呈正相关关系,过氧化值同样反映这种相关性,但实测值远低于国家标准值 8 mgKOH/g;皂化值显示,在正常范围,因此对于能较好反映氧化酸败情况,因此,对于鱼油的新鲜度评价,可不测酸价,直接看感官正常,再做克雷斯定性试验:如果阳性——溶液分层,下层呈桃红色、红色,首选加测丙二醛值应 9 mg/kg 以下,如果无紫外可见分光光度计,可加测过氧化值,应在 3 mmol/kg 以下。

2.5 感官、克雷斯定性试验、酸价、过氧化值、丙二醛值的相关性分析

把大豆油、鱼油、猪油暴露在实际库房条件下(温度 30~33 ℃,相对湿度 65%~80%),每隔 3 d 检测一次其感官、克雷斯定性试验、酸价、过氧化值、丙二醛值,连续测 5 次(见表 5、表 6、表 7)。

从表 5 可以看出,本试验大豆油在库房中暴露 15 d,对酸价不敏感,没变化,而过氧化值逐渐增加,与克雷斯定性试验呈正相关。

表 5 大豆油在实际库房条件下存放新鲜度的变化情况

存放时间(d)	感官	克雷斯定性试验	酸价(mgKOH/g)	过氧化值(mmol/kg)
0	色泽清亮,气味清香	很浅很浅的粉红色	0.4	2.5
3	色泽清亮,气味清香	浅粉红色	0.4	3.1
6	色泽清亮,气味清香	浅粉红色	0.4	4.8
9	色泽清亮,有点点哈味	浅粉红色	0.4	6.1
12	色泽清亮,有很淡哈味	浅粉红色	0.4	7.3
15	色泽清亮,很淡哈味,稍浓	明显红色	0.4	8.0

表 6 鱼油在实际库房条件下存放新鲜度的变化情况

存放时间(d)	感官	克雷斯定性试验	酸价 (mgKOH/g)	过氧化值 (mmol/kg)	皂化值 (mg/g)	丙二醛值 (mg/kg)
0	红棕色,稍有混浊,具有鱼油的腥味	黄色	0.6	1.3	187	1.8
3	红棕色,稍有混浊,具有鱼油的腥味	黄色	0.6	1.4	187	1.6
6	红棕色,稍有混浊,具有鱼油的腥味	黄色	0.6	1.8	190	2.2
9	红棕色,稍有混浊,具有鱼油的腥味	黄色	0.6	2.0	190	2.4
12	红棕色,稍有混浊,具有鱼油的腥味	渐显浅红	0.6	2.3	191	2.7
15	红棕色,稍有混浊,具有鱼油的腥味	明显桃红	0.6	2.5	192	6.3

表 7 猪油在实际库房条件下存放新鲜度的变化情况

测定日期	感官	克雷斯定性试验	酸价 (mgKOH/g)	过氧化值 (mmol/kg)	皂化值 (mg/g)	丙二醛值 (mg/kg)
0	黄褐色半固态,有刺激性哈味	黄色	7.40	0.80	199.7	0.92
3	黄褐色半固态,有刺激性哈味	显浅粉红	7.80	1.75	192.8	0.83
10	黄褐色半固态,有刺激性哈味	显浅粉红	7.30	1.95	193.5	1.10
15	黄褐色半固态,有刺激性哈味	浅粉红,明显	9.00	2.35	191.5	1.40

从表6可以看出,鱼油在库房中暴露15d,酸价没变,而过氧化值、丙二醛值随着氧化程度的增加,逐渐增加,并与克雷斯定性试验呈正相关。

从表7可以看出,这个猪油样品感官看,有试验前本身已经存在一定的氧化酸败,酸价超标,在库房中暴露15d,过氧化值有小的变化,但都远远未超标,而丙二醛与克雷斯定性试验正相关。

丙二醛值:可以作为油脂深度氧化的指标。即每千克样品中所含丙二醛的毫克数。油脂初始氧化产生的过氧化物不稳定,很容易二次氧化分解,产生带有不良风味和危害动物健康的醛、酮、醇等化合物,其中含有丙二醛(MDA),丙二醛可与硫代巴比妥酸(TBA)反应,生成粉红色化合物,在532nm波长处有最大吸收峰,利用这个性质,分光光度法可以测出丙二醛值,判断酸败的程度。丙二醛带有明显不良的风味,能降低饲料适口性,降低动物采食量,同时,丙二醛还能与饲料和动物体内的蛋白质发生反应,生成对动物有害的席夫碱,损害动物健康。丙二醛由烯醛氧化分解产生,烯醛在猪油中含量较多,所以丙二醛值可作为猪油深度氧化酸败的灵敏指标。

3 结论

本试验表明,大豆油、鱼油对酸价并不敏感,而首次在饲料用油脂新鲜度评价中引入的克雷斯定性试验、丙二醛值对于鱼油和猪油的氧化酸败程度敏感,而且呈正相关。鉴于油脂新鲜度处于动态变化中,市场环境又特别复杂,存在掺假、加碱调低酸价违法行

为,所以对其新鲜度的评价,不应该单用一项或者几项指标孤立地、机械地按照标准判定,而必须结合各指标综合判断,采用如下评价体系。具体步骤如下:

- ①做感官判定,气味应该正常,具有正常油脂本身的特征香味、无酸味和哈喇味;
- ②进行克雷斯定性试验,阳性证明氧化变质,阴性,判合格,直接使用,根据实际需要决定是否做后面化学分析;
- ③酸价高,说明油脂已经水解酸败;
- ④酸价低、过氧化值高,混合油、动物油脂的丙二醛值低,说明油脂开始氧化;
- ⑤酸价低、过氧化值高,混合油、动物油脂的丙二醛值高,说明油脂持续氧化、已经变质;
- ⑥酸价低、过氧化值低、皂化值高、混合油、动物油脂的丙二醛值低,说明油脂保存得比较好、新鲜度好;
- ⑦酸价低、过氧化值低、皂化值低,说明油脂处在中后期,严重氧化酸败,已经变质,并存在加碱调低酸价的情况。

参考文献

- [1] 朱亚男,李长连.饲料用油脂的营养与应用[J].饲料研究,2008,12:61-62.
- [2] 谢守华.测定油脂氧化的物理方法[J].四川粮油科技,1999,2:51-53.
- [3] GB 1535—2003,大豆油.
- [4] SC/T 3504—2006,饲料用鱼油.
- [5] GB/T 8937—2006,食用猪油.

(编辑:刘敏跃,lm-y@tom.com)

高洪代表建议保障动物源性食品安全需制定兽医法

法制网北京3月6日讯 记者刘百军 十一届全国人大常委会委员、云南农业大学校长助理高洪今天在《关于动物源性食品安全控制的建议》中指出:“应加快出台兽医法,与食品安全法、动物防疫法等相关法律形成配套的法律体系,以保护动物健康、保障动物源性食品安全。”

高洪说,我国的食品安全问题是伴随着公众生活水平从数量上的满足向质量上的要求,而日益成为公众聚焦点。近年来发生的多宗食品安全事故又突出表现在来源于动物(畜禽水产品)生产、加工环节,即动物源性食品安全问题。兽医在动物源性食品的生产过程中担负着环境卫生、疫病防治、动物健康、检疫检测、监督检查等系统工作,其行为直接影响动物源性食品安全。长期以来,我国一直未出台兽医法,以致兽医管理体制无法可依,兽医执业行为无法可束,严重影响了动物疫病防治效果和动物产品的质量。

高洪说,要有效地解决我国动物源性食品安全问题,既要借鉴国外近一百年来成功经验,又要结合我国现状及存在的问题。需要严格生产环节措施,保障动物饲养质量是动物源性食品安全的基础。加快执业兽医能力建设,提高执业兽医技术水平,科学防控产地动物疫病。严管兽药生产和销售,加强有机物和有毒有害金属的控制等。

“完善加工与流通环节的监管机制,是保障动物源性食品安全的有效途径。加强行业组织建设,对增强动物源性食品安全控制水平有重要意义。制定兽医法是保障动物源性食品安全的迫切需要。”高洪说。

高洪指出,兽医工作涵盖了从养殖、屠宰、加工到流通的全过程,是保障动物源性食品安全的关键所在。尽快颁布兽医法,完善兽医职责,加快推进兽医体制改革,推进行业组织建设,建立一支强有力的执业兽医队伍,是从根本上解决动物源性食品安全问题的迫切需要。