

天然抗氧化剂茶多酚在肉制品贮藏保鲜中的应用

■ 王小军 秦福生 李小勇 (西南大学食品科学学院 重庆 400716)

摘要: 本文介绍了茶多酚的组成、性质、抗氧化机理以及安全性;综述了茶多酚的抗氧化性能在肉制品中的应用及其在应用中存在的问题,并展望了茶多酚的应用前景。
关键词: 茶多酚;肉制品;抗氧化剂;应用

Natural antioxidant—Tea polyphenol and its application in meat preservation

Wang Xiao-jun, Qin Fu-sheng, Li Xiao-yong

(Institute of Food Science, Southwest University Chongqing 400716)

Abstract: This article introduced the constitute, property, anti-oxidizing mechanism and security of Tea polyphenol, summarized its application of anti-oxidizing capability, the problems of application in meat products, Its potential applications were also introduced.

Keywords: Tea polyphenol; meat product; antioxidant; application

前言

食品抗氧化剂包括合成抗氧化剂和天然抗氧化剂。合成抗氧化剂有叔丁基对甲酚(BHT)、叔丁基羟基茴香醚(BHA)、叔丁基氢醌(TBHQ)、没食子酸丙酯(PG)等。20世纪70年代,人们试验发现过量的BHT、BHA会引起动物肝脏增大,并有致癌的可能性^[1],因此天然抗氧化剂便应运而生,其开发利用更成为食品添加剂的一大热点。已知来源的天然抗氧化剂有茶多酚、 V_E 、 V_C 、标精、绿原酸、聚花酸、迷迭香醚、芦丁、芝麻酚等,它们都有一定的抗氧化活性,且最为值得关注的是它们的安全性。

目前我国,天然抗氧化剂茶多酚提取在工艺上、设备上有所突破,使茶多酚生产成本大幅度下降,茶多酚的价格已和合成抗氧化剂的价格相接近,从而为茶多酚在食品工业中的应用创造了很好的条件。本文介绍了茶多酚的组成、性质、抗氧化机理和安全性;且较为全面地综述了茶多酚的抗氧化性能在肉类工业中的应用;并指出在应

用中存在的问题,展望了茶多酚发展前景。

1 茶多酚的组成、性质及抗氧化机理

1.1 茶多酚的组成

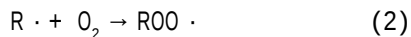
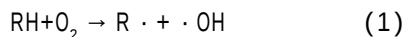
茶多酚(Tea polyphenol,简称TP)是茶叶的主要成分,又称茶单宁、茶鞣酸、茶鞣质,是茶叶中多酚类物质的总称^[2,3]。绿茶中,茶多酚含量较高,约占其干重的15%~25%,而红茶因发酵过程中部分茶多酚被氧化,故含量较低,约为干重的6%;不同季节采摘及不同品种的茶叶,茶多酚的含量也有差异,一般夏秋茶高于春茶。按其化学结构的不同,茶多酚含有以下几种成分:儿茶素,属黄烷醇类,是茶多酚的主体成分,约占茶多酚总量的60%~80%,在茶叶中的含量为干重的12%~24%;黄酮及黄酮醇类,主要是黄酮醇及其苷类,含量占茶叶干重的3%~4%;无色花青素,即羧基—4—黄烷醇及其盐,包括花白素及花青素,茶叶中花白素占干物质的2%~3%,花青素占0.01%左右;酚酸类和缩酚酸类,总量约占茶叶干重5%左右。

1.2 茶多酚的理化性质

纯茶多酚一般为白色无定型粉末,具有涩味,略有吸潮性,在潮湿的空气中能被氧化成棕色产物,能溶于水及甲醇,乙醇,丙酮,乙酸乙酯等有机溶剂,水溶液的pH值在3~4之间,微溶于油脂,但不溶于氯仿。对热、酸较稳定,在碱性条件下易氧化褐变。160℃油脂中30min降解20%。pH值2~8稳定,pH>8时光照易氧化聚合,遇铁变绿黑色络合物^[3]。

1.3 茶多酚的抗氧化机理

肉制品中脂肪的氧化是一个与自由基有关的链式反应:



氧化反应(1)进行缓慢,自由基($R \cdot$)一旦产生后再与 O_2 反应生成 $ROO \cdot$ (过氧化物自由基),反应速度加快,而且过氧化物可促进别的不饱和键的氧化。而茶多酚是一种优良的氢或中子的给予体,它可向自由基 $R \cdot$ 提供 $H \cdot$ 而使脂肪自由基还原到脂肪的原来状态(RH),使脂肪的继续氧化得以终止;其本身成为自由基之后,可以相互结合形成稳定的二聚体,如: $A \cdot + A \cdot \rightarrow A_2$ $ROO \cdot + A \cdot \rightarrow ROOA$,终止了新的脂肪成为脂肪自由基,从而中断脂肪的氧化过程。

另一方面,茶多酚实现其抗氧化作用途径还表现为^[2]:清除活性氧;清除自由基;螯合金属离子;结合氧化酶。

2 茶多酚的安全性及保健功能

茶多酚曾经被认为是有害化合物,但科学技术的发展否定了这一说法,近代医学安全性试验表明^[2]:大鼠经口 LD_{50} 为10.8~12.5mg/kg,属实际无毒级,其蓄积试验系数 $K > 5.3$,属弱蓄积性,微核试验为0.79g/kg,对小鼠骨髓无损伤作用,对小鼠睾丸初级精母细胞无畸变作用。对人体试验证明1/20 LD_{50} 以下剂量的茶多酚无蓄积毒性、无遗传性、无排异反应,试验中的添加量比人们普通饮用茶叶中多酚类的浓度还要高许多倍,说明茶多酚对人体是无害的。

茶多酚对人体不仅无毒,而且还有一定的保健功能,熊军^[4]在茶多酚的药用研究中指出:茶多

酚对心脑血管疾病具有防治作用,如降血压和抗动脉粥样硬化,防治高血压;另一方面,茶多酚对肝脏过氧化损伤具有保护作用及防治肿瘤作用。Santos, Gorozhanskaia等研究证明,茶多酚能增强免疫活性细胞内SOD和GSH-Px的活力,可保护免疫细胞的膜受体,减少脂质过氧化对其造成的损伤^[5,6]。

3 茶多酚在肉类工业中的应用

3.1 茶多酚在冷却肉品贮藏保鲜中的应用

目前市售的生肉种类主要有热鲜肉、冷冻肉和冷却肉。冷却肉也称为排酸肉、预冷肉,是指严格执行兽医卫生检疫制度屠宰后的畜体迅速进行冷却处理,使肉温(以后腿肉中心为测量点)在24h内降为0~4℃,并在后续加工、流通和销售过程中始终保持0~4℃的生鲜肉^[7]。冷却肉质地柔软有弹性,汁液流失少,滋味鲜美,气味芳香,容易咀嚼,便于消化吸收,利用率高,将成为肉类消费的主流。

但货架期短和表面褐变的问题一直是限制冷却肉大量推广和普及的最重要问题之一,因而如何延长冷却肉的货架期,保持良好的感官质量,成为当今急待解决的问题。为解决这个问题,国内外也进行了大量的研究。罗爱平等^[8]进行了综合保鲜技术对冷却牛肉的保质研究,结果表明在复合保鲜液中添加茶多酚对冷却牛肉在贮藏过程中在防止油脂氧化褐变具有良好的作用;闰高峰等^[9]以羊肉为材料,对其进行了原料减菌化处理,采用三种天然防腐保鲜剂并进行了三因子二次通用旋转统计方法,选出保鲜剂组合的最佳配比为:Nisin 0.08%、茶多酚 0.42%、乳酸菌液 10.8%,处理羊肉表面,真空包装,低温冷藏,进行微生物检测和理化检验表明,具有较理想的保鲜效果。

3.2 茶多酚对腌腊肉制品抗氧化作用的研究

腌腊肉制品是一种历史悠久的加工肉制品,深受人们的喜爱。但在储存过程中,往往会发生脂肪的酸败,肉带有“哈喇”味,脂肪变黄。这些现象都是脂肪氧化造成的,哈败的腌腊肉制品不仅有不良的滋味和气味,还会产生对人体健康有害的物质,丧失了食用价值。目前国内一些企业和科研单位为此做了不少工作,如改善包装、添加一些具有抗氧化作用的香辛料、添加合成抗氧化剂等,

但因效果不佳或其中的不安全性因素,限制了推广,因而开发使用无毒副作用的天然抗氧化剂便具有了重大意义。

天然抗氧化剂茶多酚,除具有很强的抗氧化作用,以延长货架寿命外,还具有降血脂、降血压、抗衰老、抗菌等多种功能,无毒无害,受到人们普遍欢迎。吴少雄等^[10]研究表明添加0.1%的茶多酚在腊肉中,能阻止酸价、过氧化值升高,对腊肉具有良好的保鲜作用。黄丹等^[11]采用不同浓度茶多酚对香肠进行实验处理,筛选出能明显抑制香肠哈败、显示较强抗氧化效能的茶多酚添加量为0.05%。杜伟等^[12]实验研究表明,添加一定量的茶多酚在火腿肠中,不仅有效防止其中脂肪的氧化酸败还可使产品亚硝酸钠的相对残留量低至57.54%,从而为研制更为健康的肉制品提供了依据。项秀兰报道^[13],在金华火腿制作中添加或发酵后涂抹茶多酚,发现9个月后其过氧化值的抑制率为21%~29%,丙二醛生成的抑制率为52%~68%,肉色呈玫瑰色,肥膘的氧化层薄,酸败味轻,香气纯正;而对照组的肉色呈黄色,肥膘的氧化层厚,肉质松。用茶叶抗氧化剂保鲜的火腿还能抑制亚硝酸盐的形成,抑制率为20.2%,从而提高火腿的食用品质。

3.3 茶多酚对鱼肉的保鲜效果研究

鱼类营养丰富,但在贮藏过程中极易发生氧化变质,这不仅影响鱼肉制品的营养及卫生,同时也使其风味劣变。周友亚等^[14]以不同浓度的茶多酚溶液浸泡鲜鱼肉,然后低温储藏,研究了鱼肉在储藏过程中TVB-N值随时间的变化,结果表明0.3%茶多酚对新鲜鱼肉具有良好的保鲜效果。Ishihara, N等^[15]关于黄尾鲱鱼在完全冷冻过程中茶多酚的抗氧化作用的研究,结果表明:在冻藏过程中,对POV值、TBA值和正铁肌红蛋白率进行测定,实验得出当添加量为0.2%时,抗氧化作用效果最佳。

3.4 茶多酚在机械去骨鸡肉中的应用

机械去骨鸡肉(MDCM)俗称鸡肉糜,是应用禽类骨肉分离机将鸡架或胴体进行机械剔骨加工而成的糜状产品(主要成分为肉质和骨髓)。机械去骨鸡肉营养丰富、价格低廉,成为国内肉制品业的新兴原料,可广泛替代鸡肉及部分猪肉用于制作各种西式、欧式产品,以大幅度降低肉制品成本,增强营养、改善风味。但是在贮藏过程中易发生脂

质氧化,既而使其品质下降,Hassan.o.等^[16]进行了茶多酚对机械去骨鸡肉的抗氧化作用的研究,通过茶多酚和BHA、BHT混合物处理过的MDCM贮藏4周下进行硫代巴比妥酸反应物(TBARS)己酸的产生量和过氧化物值的测定。结果表明:在防止TBARS和过氧化物升高方面茶多酚的作用仅略低于BHA、BHT混合物,然而在防止己酸产生方面并无差异,茶多酚抗氧化活性可达到BHA、BHT混合物的80%左右。

3.5 茶多酚抗油脂氧化中的应用

抗氧化剂对于含油脂食品的风味及营养保持具有重要作用。目前合成抗氧化剂被广泛用于食品添加剂,但这些抗氧化剂具有一定的毒性,或者在降解过程中形成致癌物质。陈玉香等^[17]进行了茶多酚对猪油的抗氧化作用的研究,实验结果可知,茶多酚对猪油具有很好的抗氧化效果,其抗氧化作用与茶多酚浓度相关,当茶多酚浓度为100mg/kg时,65℃存放3天对猪油氧化抑制率为25%,茶多酚作用浓度200mg/kg时,3天时的抑制率为53%,茶多酚作用浓度300mg/kg时,3天时的抑制率为57%。因此可认为200mg/kg是茶多酚的最佳添加量,并且从实验中还得出酒石酸、柠檬酸及维生素E对茶多酚的抗氧化具有增效作用。

4 茶多酚应用存在的问题

茶多酚在基础研究和应用方面都取得了很大的进展,但就其实际应用言,还存在一些问题^[18]。一方面,由于茶多酚的极性极强,在油脂中使用时会因其溶解性较差而影响其功能的发挥;另一方面,茶多酚本身易被氧化而产生新的自由基和具有较强氧化性能的物质,当其累积到一定程度时,将完全抵消茶多酚原有的抗氧化性能,这与通常所期望的抗氧化特性相矛盾。为解决以上问题,可使其改性,如酯化、甲基化等。改性后的茶多酚一方面可提高其抑菌性,另一方面可改善其油溶性,并减缓其自动氧化速度,从而解决茶多酚在应用中所遇到的问题。

高汨等^[19]采用酰化的方法制备了油溶性茶多酚;邓绎元等^[20]进行了微胶囊油性茶多酚及其抗氧化能力的研究,将水溶性的茶多酚通过冷喷雾法微胶囊技术变成油溶性的茶多酚,微胶囊茶多酚在油中分散均匀,在油脂中的抗氧化效果明显

优于BHA、PG；郑贵富等^[21]对茶多酚的乳化法和溶剂法两种分散体系对葵花籽油的抗氧化性进行了研究，试验结果表明：茶多酚溶剂法分散体系具有更好的抗氧化性，其最佳使用浓度为0.015%。同时， V_E 对茶多酚的抗氧化具有增效作用，对于茶多酚溶剂法分散体系，其最佳使用浓度为0.04%。

5 茶多酚的应用前景

当今畜禽肉制品在贮藏过程中发生的脂质氧化，造成肉品品质下降，如：肌肉肉色不佳，肉中TBARS上升，系水力下降，pH值异常，有保健功能的不饱和脂肪酸含量下降等，而茶多酚其特殊的化学结构决定了具有较好的抗氧化能力，可在一定程度上减轻这些不良反应，但它在肉制品中的作用还需要不断的研究。

当前，以茶叶为原料开发天然食品添加剂的研究已成为国际竞争课题，国家科委已将茶多酚研究及其产业化列入“九五”科技攻关计划，经过广大科技人员的不断努力，我国对茶叶中茶多酚的提取技术已进入世界前列。我国是世界上茶叶的主要生产国之一，年产茶叶超过70万吨，特别是长江以南地区和四川、云南等省都大量种植茶叶，在这些茶叶产地，每年约有近1/3的低档茶和碎茶末由于品质差、售价低，绝大多数都白白地浪费掉了^[22]。因此，在盛产茶叶地区，开发茶多酚产品，为中低档茶的综合利用开辟了一条新的途径。近几年，国家对此也相应的出台了一些税收优惠政策，并且通过广大科技人员对茶多酚提取工艺不断研究，茶多酚的产量将得到大大地提高，为其在食品工业中的利用提供了丰富的来源。相信在人们日益重视生活质量，对畜禽肉产品的要求越来越高的同时，茶多酚天然抗氧化性在肉制品中的应用会有更好的发展前景。

参考文献

- [1] 孙华林.天然抗氧化剂——茶多酚在食品行业应用前景.化工中间体[J],科技与开发,2003年第1期.
- [2] 杜荣茂,刘梅森等.天然功能性食品添加剂茶多酚.中国食品添加剂[J],2004,No.2.
- [3] Zeng Lei, Zhang Yu-Jun. The functional properties and application of tea polyphenol. Journal of Zhengzhou Institute of Technology, 2002; 23, (2):90~94, 100, 2002.
- [4] 熊军.茶多酚的药用研究,泸州医学院学报[J],2003年第26卷第6期 501~502.
- [5] Santos MS, Meydani SN, Leka L, et al. Natural Kill Cell Activity in Elderly Men Is Enhanced Polyphenols Supplementation. Am J Clin Nutr, 1997; 64(5):772~777.
- [6] Gorozhanskaia EG, Patiuko II, Sagaidak IV. The Role of Polyphenols in Correcting Disorders of Lipid Peroxidation in Patients with Malignant Liver Neoplasms. Vopr Onkol, 1998, 41(1):47~51.
- [7] 臧靖巍.我国肉品发展的趋势——冷却肉.肉类工业[J],2003年第11期总第271期:37~38.
- [8] 罗爱平等.综合保鲜技术对冷却牛肉的保质研究.食品科学[J],2004.Vol.25.No.2:174~179.
- [9] 闰高峰,马丽珍.羊肉生物保鲜技术研究.山西农业科学[J],2003.31(3):81~83.
- [10] 吴少雄,刘光东.茶多酚对腊肉制品抗氧化作用的研究.肉类工业[J],1999年第8期总第218期 33~34.
- [11] 黄丹等.茶多酚对肠抗氧化作用的研究.食品科技[J].食品添加剂.No.12.2003 53~54.
- [12] 杜伟等.降低火腿肠中亚硝酸钠含量的研究.肉类研究[J],2003年4期:6~8.
- [13] 项秀兰,李楠.茶叶多元酚及其衍生物茶色素的研究进展.食品科学[J],1997年1期.
- [14] 周友亚,蒋兰宏.茶多酚对鱼肉的保鲜效果研究.广州食品工业科技[J],Vol.18,No.3(总72).
- [15] Ishihara, N., Araki, T. Suppressive effect of green tea polyphenols on oxidation in yellowtail (*Seriola quinqueradiata*) meat during round iced storage. Journal of the Japanese Society for Food Science & Technology-Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi, 2000; 47, (10):767~772, 2000.
- [16] Hassan, O., Lam, S. W. T. Polyphenol extract from cocoa leaves on mechanically deboned chicken meat. Food Science & Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie, 2005; 38, (4):315~321, 2005.
- [17] 陈玉香等.茶多酚对豆油及猪油的抗氧化作用.食品科学[J],2001,Vol.22,No.11 27.
- [18] 居华.茶多酚生产应用与开发前景.化工中间体[J].科技与开发,2003年第1期.
- [19] 高汨,徐微.油溶型茶多酚的制备及其抗氧化性能的研究.广州食品工业科技[J] Vol.17 No.2(总66)20~22.