

鼠尾草酸的抗氧化活性及对鱼油的氧化稳定性

杨磊 刘芳 王化 王涵 张莹 祖元刚*
(东北林业大学森林植物生态学教育部重点实验室 哈尔滨 150040)

摘要 在对鼠尾草酸的 2,2-二苯基-1-苦肟基自由基(DPPH)、2,2'-连氮基-双-(3-乙基苯并二氢噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS)自由基清除能力、还原能力和铁还原抗氧化能力等抗氧化指标与合成抗氧化剂——维生素 E 和 2-叔丁基对苯二酚(TBHQ)比较研究的基础上,通过长期稳定性试验,以过氧化值(PV)、酸价(AV)、丙二醛值(TBARS)和共轭二烯值(CD)等为指标,研究不同抗氧化剂添加条件下鼠尾草酸对鱼油氧化稳定性的影响。采用气相色谱-质谱法(GC-MS)分析鱼油储存过程中多不饱和脂肪酸含量的变化,结果表明鼠尾草酸的抗氧化能力虽稍弱于 BHT,但对鱼油的氧化仍有很强的抑制作用,且呈剂量效应关系。随着鼠尾草酸添加量的增加,鱼油的氧化稳定性增强。当鼠尾草酸添加量为 0.2 mg/g 时即可达到良好的抗氧化效果,防止鱼油氧化,从而确保了鱼油的质量。

关键词 鼠尾草酸; 鱼油; 氧化稳定性
文章编号 1009-7848(2010)03-0033-07

迷迭香(*Rosmarinus officinalis* L.)属唇形科迷迭香属多年生常绿小灌木植物,原产于地中海地区,1981年由中科院植物所引种成功,目前在贵州、云南、浙江等省广泛种植^[1-2]。鼠尾草酸(Carnosic Acid, CA)是存在于迷迭香叶片中的一种酚萜类成分^[1],结构式见图 1。其结构特点是苯环上有 2 个羟基,苯环上的电子离域作用使酚羟基容易发生离子化,是良好的供氢体,能够清除单线态氧、羟自由基和脂质过氧化氢自由基,能有效阻止脂质过氧化反应^[2],现已广泛应用于化妆品和食品领域^[3-4]。同时鼠尾草酸也是我国批准使用的迷迭香抗氧化剂的主要活性成分^[3]。鼠尾草酸作为一种脂溶性天然抗氧化剂,在稳定油脂方面,其抗氧化效果远远优于合成类抗氧化剂^[4]。此外,它还具有抗炎、抗肿瘤及保护神经系统等多种药理作用^[5]。

鱼油因富含有多不饱和和脂肪酸而具有重要的营养保健功能,其中所含的 ω -3型多烯脂肪酸 EPA(Z-5,8,11,14,17-二十碳五烯酸)和 DHA

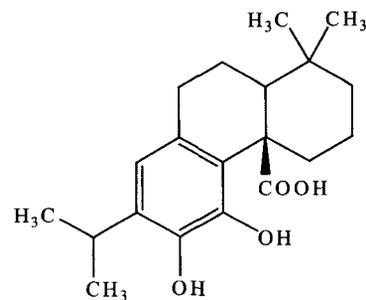


图 1 鼠尾草酸化学结构

Fig.1 The chemical structure of carnosic acid

(Z-4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸)^[6]具有预防心血管疾病、降血脂、延缓衰老、防治癌症,促进脑细胞生长、发育等作用^[7]。然而 DHA 和 EPA 极易氧化酸败,生成醛、酮和低分子脂类物质,不仅失去了营养和医学价值,而且产生特殊的刺激性臭味和苦味^[8],对人体产生不良影响。为了维持 DHA 和 EPA 的稳定,许多鱼油制品中添加了叔丁基-4-羟基茴香醚(BHA)、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)和 2-叔丁基对苯二酚(TBHQ)等合成抗氧化剂或维生素 E(VE)。VE 的抗氧化效果有限,而 BHA、BHT 或 TBHQ 等合成抗氧化剂据报道对人体健康存在危害,可能导致癌症或癌病变^[9]。笔者在对鼠尾草酸与 VE、TBHQ 的抗氧化能力比较研

收稿日期:2009-08-14

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划(2006BAD18B04)资助

作者简介:杨磊,男,1964 年出生,博士,副教授

通讯作者:祖元刚

究的基础上,尝试将鼠尾草酸添加到鱼油中,研究鱼油的氧化稳定性。

1 材料与仪器

1.1 材料

2,2-二苯基-1-苦肟基自由基(DPPH)、三吡啶三嗪(TPTZ)、Trolox(一种水溶性维生素E类似物)、2,2'-连氮基-双-(3-乙基苯并二氢噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS)、维生素E(VE)、2-叔丁基对苯二酚(TBHQ),Sigma-Aldrich公司产品;鱼油,荣成市鸿洋神海洋生物技术产业有限公司,用前精制处理;鼠尾草酸,本实验室工作人员从迷迭香叶片中分离,纯度98.6%;异辛烷(光学纯),国药集团化学试剂有限公司;其它试剂为国产分析纯级,去离子水用去离子水制备系统自制。

1.2 仪器

气相色谱-质谱联用仪(6890N-5973N),美国Agilent公司;紫外-可见分光光度计(UV2550),日本Shimadzu公司;电子天平(BS124S),北京赛多利斯仪器有限公司;超速离心机(3K-30),美国Sigma公司;数控超声清洗器(KQ-250DB型),昆山市超声仪器有限公司;恒温培养箱(HL-60),上海跃进医疗器械有限公司;电热恒温水浴锅,天津泰斯特仪器有限公司;电子调温电热套(98-1-B型),天津市泰斯特仪器有限公司;磁力搅拌器(85-1),杭州仪表电机有限公司;去离子水制备系统(Mill-Q),美国Millipore公司。

2 试验方法

2.1 鼠尾草酸的抗氧化活性

2.1.1 清除DPPH自由基能力的测定 参照文献[10]的方法并略有改动。将不同浓度的鼠尾草酸样品各0.1 mL(样品用95%乙醇溶解)加入3.9 mL含25 mg/L DPPH的95%乙醇溶液中,在黑暗处放置30 min后,于波长517 nm处测定吸光值,记为 $A_{\text{样品}}$ 。以相同体积的95%乙醇代替样品,在 $t=0$ 时测定的吸光值为 $A_{\text{对照}}$,清除DPPH自由基能力用SC%表示,即 $SC\%=(1-A_{\text{样品}}/A_{\text{对照}})\times 100\%$ 。共测定3次,结果取平均值。拟合非线性回归曲线,得出 SC_{50} 值,同时与VE和TBHQ作对照。 SC_{50} 值越低,清除自由基能力越强。重复操作3次,结

果取平均值。

2.1.2 清除ABTS自由基能力的测定 依据文献[11]的方法,储备液包括7.4 mmol/L ABTS溶液和2.6 mmol/L过硫酸钾溶液。将两种溶液等量混合,在黑暗处室温反应12 h。吸取1 mL溶液,用甲醇稀释54.7倍,在波长734 nm处测得吸光值 0.7 ± 0.02 (吸光值为0.710,可适当调整稀释比例),得到 $ABTS\cdot^+$ 溶液。将0.15 mL Trolox标准品溶液或鼠尾草酸样品溶液加入2.85 mL $ABTS\cdot^+$ 溶液中,混合液在黑暗的条件下室温放置2 h,在波长734 nm处测定吸光值。根据Trolox浓度和反应后的吸光度作标准曲线,其线性回归方程 $y=-0.001x+0.5994$,相关系数 $R^2=0.9976$,线性范围50~600 $\mu\text{mol/L}$ 。

2.1.3 还原能力的测定 依据文献[12]的方法,不同浓度鼠尾草酸样品、VE和TBHQ(含95%乙醇溶液)各1 mL,加入2.5 mL 0.2 mol/L磷酸缓冲液(pH 6.6)及2.5 mL 1%铁氰化钾,然后将混合液在50 $^{\circ}\text{C}$ 下保温20 min,冰浴冷却至室温,加入2.5 mL 10%三氯乙酸,混合液于3 000 r/min离心10 min。在2.5 mL上清液中加入2.5 mL去离子水和0.5 mL 0.1%三氯化铁,静置10 min后,于波长700 nm处测定吸光值。溶液的吸光值越高,该样品的还原能力越强。重复操作3次,结果取平均值。

2.1.4 铁还原抗氧化能力的测定 依据文献[13]的方法,储备液包括300 mmol/L乙酸缓冲液(pH 3.6)、10 mmol/L TPTZ溶液(用40 mmol/L HCl配制)、20 mmol/L三氯化铁溶液。工作液由25 mL乙酸缓冲液、2.5 mL TPTZ溶液及2.5 mL三氯化铁溶液制备,混合液于37 $^{\circ}\text{C}$ 保温30 min,作为FRAP液。0.15 mL样品中加入2.85 mL FRAP液,于黑暗条件下37 $^{\circ}\text{C}$ 保温30 min,然后在波长593 nm处测定吸光度。根据Trolox浓度和吸光度得回归方程 $y=2.2728x+0.2134$,相关系数 $R^2=0.9985$ 。

2.2 鱼油的精制

称取鱼油1 400 g,分次加入4% NaOH溶液1 400 mL和700 mL,55 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下加热10 min,趁热离心(4 500 r/min,10 min);吸出上层鱼油,加入1 400 mL热去离子水,洗去残留皂液,反复3次,4 500 r/min离心10 min,上层即为脱酸精制鱼油。

2.3 氧化稳定性试验

采用 30 °C 长期稳定性实验法^[6]。取 6 份鱼油, 每份 110 mL, 置于 125 mL 棕色广口瓶中。其中 1 份作为空白对照, 另外 5 份作为样品, 分别加入不同量的 CA (0.1、0.2 和 0.3 mg/g) 及 VE 0.2 mg/g 或 TBHQ 0.2 mg/g, 搅拌, 充分混合 30 min, 使抗氧化剂完全溶解; 置于 30 °C 恒温培养箱中, 每隔 6 d 取样 1 次, 测定鱼油的过氧化值(PV)、酸价(AV)、丙二醛值(TBARS)及共轭二烯值(CD)。

2.4 氧化指标的测定

PV 值采用文献^[4]的方法测定, 用相对过氧化值评价鱼油的氧化情况。计算相对过氧化值。

$$RPV = PV_i / PV_0 \quad (1)$$

式中, PV_i ——鱼油储存 i 天时的过氧化值, meq/kg; PV_0 ——添加抗氧化剂后鱼油的初始过氧化值, meq/kg。

采用文献^[5]的方法测定 AV, 采用文献[6]的方法测定 TBARS 和 CD。

2.5 GC-MS 法分析鱼油中多不饱和脂肪酸含量的变化

参照油脂碱式甲酯化方法^[16]并略有改动。精确称取 2 g (精确至 0.1 mg) 油样于 20 mL 具塞玻璃试管中, 移取 20 mL 甲醇及 0.25 mL 1 mol/L KOH 甲醇溶液于油样中, 充入氮气保护, 盖紧瓶塞, 于 75 °C 水浴加热 10 min, 使其沸腾, 冷却; 用 10 mL 正庚烷洗涤试管, 向其中加入 20 mL 蒸馏水, 静止分层; 取上层酯层, 用无水硫酸钠干燥后吸出, 12 000 r/min 离心 10 min, 备用。

GC-MS 测试条件: 选用 DB-5 毛细管柱 (30 m×0.32 mm×0.25 μm), 柱温 60 °C, 以 6 °C/min 速度升温至 230 °C, 恒温 10 min, 再以 20 °C/min 速度升温至 280 °C, 恒温 2 min。以氮气作载气, 进样量 0.5 μL, 不分流, 进样口温度 260 °C。

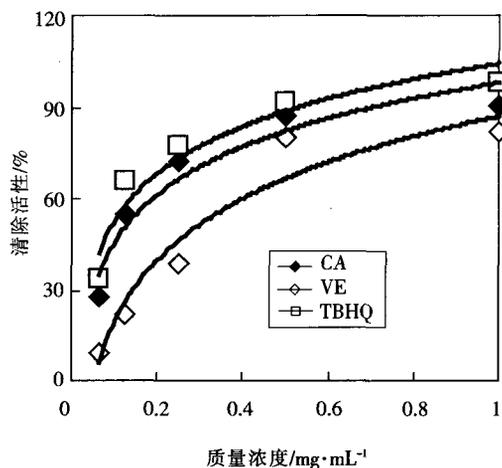
3 结果与讨论

3.1 鼠尾草酸的抗氧化活性

3.1.1 清除 DPPH 自由基能力 大多数自由基化学性质极为活泼, 寿命极短, 而二苯代苦味酰肼基自由基 (DPPH·) 却是一种很稳定的以氮为中心的自由基。其稳定性主要来自共振稳定作用及 3 个苯环的空间障碍, 使夹在其中的氮原子上的

不成对电子不能发挥电子成对作用。若受试物能清除它, 则提示受试物具有降低羟自由基、烷自由基或过氧自由基等自由基以及打断脂质过氧化链反应的作用。

对 CA、VE 和 TBHQ 分别设定了 5 种不同的质量浓度梯度 (0.0625、0.125、0.25、0.5 和 1.0 mg/mL), 每项试验重复 3 次, 通过吸光值计算每种样品对 DPPH· 的清除率, 然后作质量浓度-清除率图 (图 2)。对 DPPH· 的清除能力以半清除率浓度 (自由基清除率在 50% 时的浓度, 以 SC_{50} 表示) 表示。用浓度的对数 (x) 与抑制率 (Y) 进行回归分析, 得到各回归方程。由回归方程计算各抗氧化剂清除 DPPH· 自由基的 SC_{50} 值。DPPH· 溶液的褪色程度与试样浓度呈量效关系, 即试样浓度越高, 其褪色程度越大, 表明试样对 DPPH· 的清除作用越强。然而当清除率达到一定值时, 继续增加样品浓度, 清除率变化不大。各抗氧化剂的 SC_{50} 值: CA 0.1213、VE 0.2836 和 TBHQ 0.0886 mg/mL, 说明 CA 清除 DPPH 自由基的能力强于 VE, 弱于 TBHQ。



注: $Y_{CA} = 22.75 \lg(x) + 97.998$

$$R^2 = 0.9338 (SC_{50} = 0.1213 \text{ mg/mL})$$

$$Y_{VE} = 29.43 \lg(x) + 87.084$$

$$R^2 = 0.9338 (SC_{50} = 0.2836 \text{ mg/mL})$$

$$Y_{TBHQ} = 22.386 \lg(x) + 104.26$$

$$R^2 = 0.9239 (SC_{50} = 0.0886 \text{ mg/mL})$$

图 2 CA、VE 和 TBHQ 的清除 DPPH· 的活性
Fig.2 DPPH radical scavenging activity of CA, VE and TBHQ

3.1.2 清除 ABTS 自由基能力 ABTS 氧化后生成相对稳定的蓝绿色水溶性自由基, 水溶性抗氧化剂与 ABTS⁺自由基发生反应使其溶液退色。退色越明显, 该物质的抗氧化能力越强。从图 3 可以看出, 在 0~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 有效质量浓度范围, 随着溶液质量浓度的增加, ABTS 清除能力逐渐增强。3 种抗氧化剂中 TBHQ 的 ABRS 清除能力最强, CA 居中, VE 最弱。

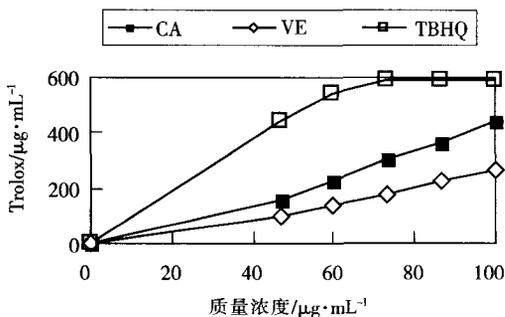


图 3 CA、VE 和 TBHQ 的 ABTS 自由基清除能力比较
Fig.3 Comparison of ABTS free-radical scavenging ability of CA, VE and TBHQ

3.1.3 还原能力 多数情况下, 非酶类抗氧化剂的活性都是通过还原反应来终止氧化链式反应的, 所以化合物的还原能力是显示其是否具有抗氧化潜能的一个至关重要的因素^[17]。还原力强的样品为良好的电子供应者, 其供应的电子除了可使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 外, 也可参与自由基反应, 使自由基成为稳定的物质^[18]。一般情况下, 物质的还原能力越强, 其抗氧化活性也越高。图 4 显示铁氰化钾还原法测得的 CA、VE 以及 TBHQ 的还原能力。可以看出在 0~1 mg/mL 质量浓度范围, 同一物质的还原能力随着剂量的增加而增强, 表现出剂量效应关系。在 0.5 mg/mL 质量浓度下, CA 的还原能力强于合成抗氧化剂 TBHQ 和 VE。

3.1.4 铁还原抗氧化能力 此方法的原理是基于氧化-还原反应的比色法。在低 pH 值溶液中, Fe^{3+} -TPTZ 可被样品中还原性物质还原为 Fe^{2+} , 呈现明显的蓝色。于波长 595 nm 处具有最大光吸收, 根据吸光度计算试样的抗氧化活性。它反映的不是样品针对某种自由基的清除活性, 而是样品

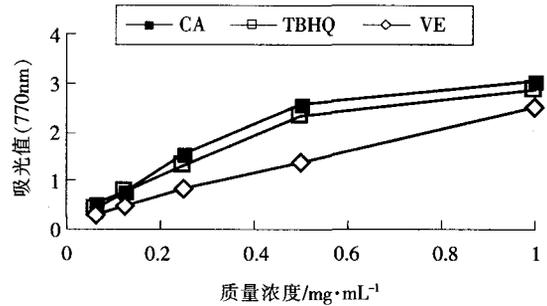


图 4 CA、VE 和 TBHQ 的还原能力比较
Fig.4 Reducing power of CA compared with VE and TBHQ

将 TPTZ- $\text{Fe}(\text{III})$ 复合物还原为 TPTZ- $\text{Fe}(\text{II})$ 复合物的总还原能力。一些学者因此认为该法的测定结果反映样品的总抗氧化活性。其结果以每克 Trolox 的 μmol 来表达。通过 CA、VE 和 TBHQ 样品的标准曲线来计算它们在 FRAP 体系中的抗氧化活性, 结果见表 1。

表 1 CA 以及合成抗氧化剂 VE、TBHQ 的铁还原抗氧化能力比较

抗氧化剂名称	质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	吸光度 (595nm)	计算 X 值	TE/g
CA	0.1	0.873 ± 0.002	0.2902	2902
VE	0.1	0.699 ± 0.005	0.2136	2136
TBHQ	0.1	1.576 ± 0.003	0.5995	5995

由表 1 可以看出, 在 FRAP 体系中, 各样品的还原活性次序为 $\text{TBHQ} > \text{CA} > \text{VE}$ 。TBHQ 的还原活性最好, 其次是 CA。

3.2 添加不同抗氧化剂的鱼油样品的相对过氧化值变化

由图 5 可知, 相对过氧化值随贮存时间的增加而上升。贮存 15 d 内, 各组鱼油的 RPV 值无明显差异, 呈小幅度增长; 贮存 20~40 d, 空白 RPV 值上升较快; 贮存 60 d 时 RPV 接近 15, VE 和 0.1 mg/g CA 效果接近; 0.2 mg/g CA、0.3 mg/g CA 和 TBHQ 上升趋势一致, 抗氧化效果依次提高; 40 d 后空白 RPV 值明显上升, CA 各组随浓度的增加, RPV 减小, 但抗氧化效果稍差于 TBHQ。0.1 mg/g

CA 贮存 66 d 时,与 VE 的 RPV 都达到 12,即 30 ℃下添加各种抗氧化剂的鱼油,用过氧化值标示的氧化稳定性为 TBHQ>0.3 mg/g CA>0.2 mg/g CA>0.1 mg/g CA>VE>空白。

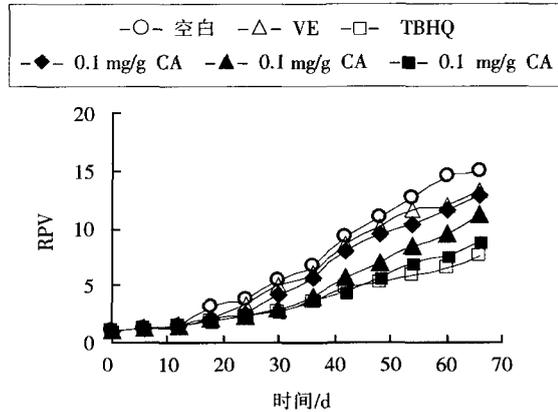


图 5 不同抗氧化剂添加条件下鱼油样品中相对过氧化值的变化

Fig.5 Changes on relative peroxide values of fish oil samples added various antioxidants

3.3 添加不同抗氧化剂的鱼油样品的酸价变化

不同抗氧化剂添加条件下鱼油样品中酸价的变化如图 6 所示。从图 6 可以看出,添加 CA 能明显增加鱼油的氧化稳定性,空白的酸价 66 d 时即达到 0.95 mg/g,CA 各组随添加浓度的增加鱼油酸价增大的趋势有所抑制,66 d 酸价分别为 0.6、0.4 和 0.35 mg/g,保存 66 d 时添加 0.3 mg/g CA 的鱼油酸价与添加 TBHQ 鱼油相近,添加 0.1 mg/g CA 鱼油的酸价与添加 VE 相近,30 ℃条件下添加各种抗氧化剂鱼油由酸价标示的氧化稳定性依次为 TBHQ>0.3 mg/g CA>0.2 mg/g CA>0.1 mg/g CA>VE>空白。

3.4 添加不同抗氧化剂的鱼油样品的 TBARS 值变化

添加不同抗氧化剂的鱼油样品的 TBARS 值变化如图 7 所示。添加各抗氧化剂的鱼油随时间的增加,TBARS 值低于空白鱼油;添加不同浓度 CA 的鱼油随添加浓度的增加,TBARS 值增量减小。对于添加 0.1 mg/g CA 的鱼油,由 TBARS 值标示的抗氧化效果与添加 VE 的鱼油差异不明显。

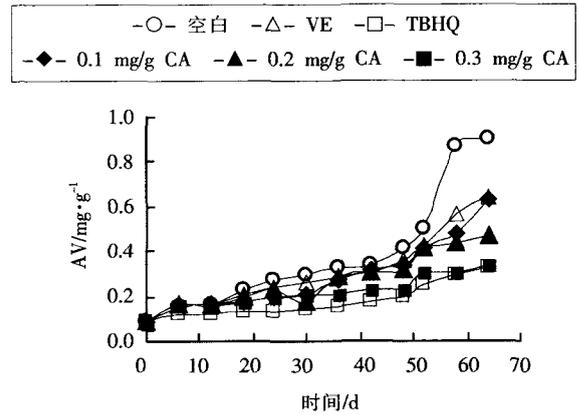


图 6 不同抗氧化剂添加条件下鱼油酸价的变化
Fig.6 Changes on acid values of fish oil added various antioxidants

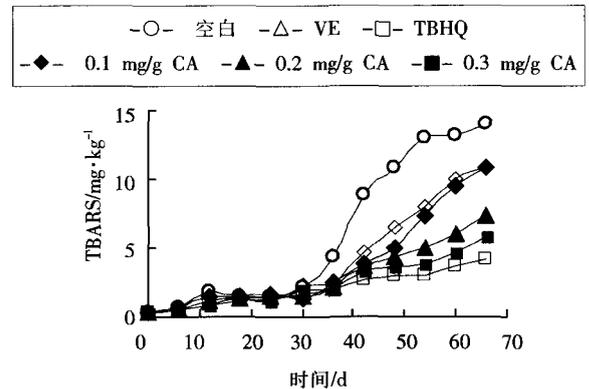


图 7 不同抗氧化剂添加条件下鱼油丙二醛值的变化
Fig.7 Changes on TBARS values of fish oil added various antioxidants

3.5 添加不同抗氧化剂的鱼油样品的相对共轭二烯值的变化

添加不同抗氧化剂的鱼油样品中相对共轭二烯值的变化如图 8 所示。随着时间的增加,CD 值有所增加。贮存 66 d 时,空白鱼油 CD 值达 40%,添加 VE 的鱼油的 CD 值大于 30%,其它各组 CD 值均小于 20%。由 CD 值标示的抗氧化效果依次为 TBHQ>0.3 mg/g CA>0.2 mg/g CA>0.1 mg/g CA>VE>空白。CA 对鱼油的氧化具有很好的抑制作用,其抑制作用与鼠尾草酸的浓度有关。

3.6 鱼油储存过程中多不饱和脂肪酸 EPA+DHA(PUFAs)的含量变化

30 °C鱼油储存过程中 PUFAs 的含量变化如图 9 所示。空白鱼油随储存时间的延长,PUFAs 含量明显减少,说明鱼油氧化变质明显。添加各种抗氧化剂对鱼油氧化均有一定的抑制作用,贮存 24 d 时,PUFAs 含量从高到低依次为 0.3 mg/g CA>0.2 mg/g CA>TBHQ>0.1 mg/g CA>VE>空白;贮存

42 d 时,添加 0.1 mg/g CA、0.2 mg/g CA 和 VE 的鱼油,PUFAs 含量相当;添加 0.3 mg/g CA 和 TBHQ 的鱼油,PUFAs 含量相当,但小于除空白鱼油外的其它鱼油样品。贮存 66 d 时,空白鱼油 PUFAs 含量已低于 30%;添加 VE 的鱼油,PUFAs 含量在 30%~40%之间,其它各组 PUFAs 含量>40%。综合比较,PUFAs 含量由高到低依次为 0.3 mg/g CA>0.2 mg/g CA>0.1 mg/g CA>TBHQ>VE>空白。

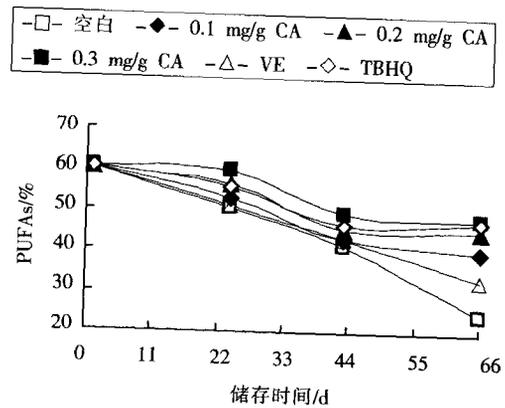
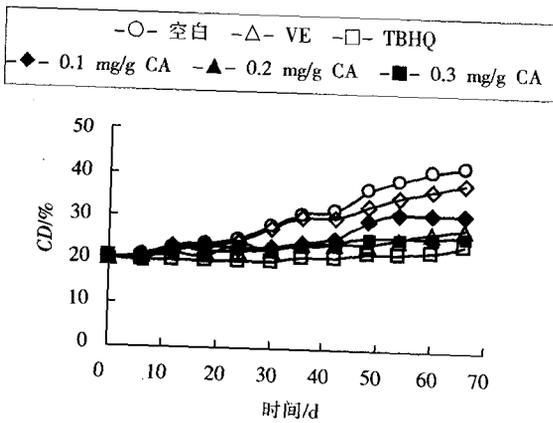


图 8 不同抗氧化剂添加条件下鱼油共轭二烯抑制率的变化
Fig.8 Changes on CD inhibition rate of fish oil added various antioxidants

图 9 鱼油储存过程中多不饱和脂肪酸(PUFAs)的含量变化
Fig.9 Content changes on polyunsaturated fatty acid (PUFAs) of fish oil during the storage

4 结论

鼠尾草酸具有良好的抗氧化能力,其 DPPH、ABTS 自由基清除能力和铁还原抗氧化能力均强于 VE,稍弱于合成抗氧化剂 TBHQ;其还原能力强于 VE 和 TBHQ。

鼠尾草酸对鱼油氧化具有较强的抑制作用,呈剂量效应关系。随着鼠尾草酸添加量的增加,鱼

油的氧化稳定性增强,由高至低依次为 0.3 mg/g CA>0.2 mg/g CA>0.1 mg/g CA。3 个浓度的鼠尾草酸的抗氧化效果均优于 VE,弱于或近似于 TBHQ。鼠尾草酸可延缓鱼油酸败变质,有效延长鱼油的保质期。当其添加量为 0.2 mg/g 时达到良好的抗氧化效果,确保了鱼油的质量。

参 考 文 献

- [1] 陆翠华. 迷迭香的引种栽培和抗氧化试验[J]. 中国野生植物,1992,(3): 17-21.
- [2] 常静,肖绪玲. 我国引种的迷迭香抗氧化成分的分离和抗氧化性能研究[J]. 化学通报, 1992,(3): 30-33.
- [3] Brieskorn C,Hi Dohling H J. Natural and synthetic derivatives of carnosol acid [J]. Unters Forsch, 1969, 144(1): 129-132.
- [4] Chipault J R, Mizuno G R,Lundberg W O. Antioxidant properties of spices in oil-in-water emulsions [J]. Food Research,1995,20: 443.
- [5] Chi-Huang, Chang-Chemg C, Chiu-Lan H, et al. Relevance of phenolic diterpene constituents to antioxidant activ-

- ity of supercritical CO₂ extract from the leaves of rosemary[J]. *Natural Product Research*, 2008, 22(1): 76-90.
- [6] P.C. Zuta, B.K. Simpson, X. Zhao, et al. The effect of α -tocopherol on the oxidation of mackerel oil [J]. *Food Chemistry*, 2007, 100(2): 800-807.
- [7] Antonio JI, Maria RBF. EPA and DHA quantification in two species of freshwater fish from Central Amazonia [J]. *Food Chemistry*, 2008, 107(2): 587-591.
- [8] 温辉梁,方志杰,袁美兰. 棉籽糖对鱼油的抗氧化作用[J]. *食品科学*, 2005, 26(9): 187-188.
- [9] Hou DX. Potential mechanisms of cancer chemoprevention by anthocyanins [J]. *Current Molecular Medicine*, 2003, 3(2): 149-159.
- [10] Wu H C, Chen H M, Shiau C Y. Free amino acid and peptide as related to antioxidant properties in protein hydrolysates of mackerel (*Scomber austriasicus*) [J]. *Food Research International*, 2003, 36: 949-957.
- [11] Wanwisa B, Soottawat B, Wonnop V, et al. Antioxidative activity of Mungoong, an extract paste, from the cephalothorax of white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) [J]. *Food Chemistry*, 2008, 106: 185-193.
- [12] Amin A, Razieh Y. Antioxidant and free radical scavenging potential of *Achillea santolina* extracts [J]. *Food Chemistry*, 2007, 104: 21-29.
- [13] Duh P D, Yen G C. Antioxidant activities of three herbal water extracts [J]. *Food Chemistry*, 1997, 60: 639-645.
- [14] GB/T5538-2005. 动植物油脂过氧化值测定.
- [15] GB/T5530-2005. 动植物油脂酸价测定.
- [16] 李桂华. 油脂油料检验与分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 109-110.
- [17] Hsu B., Coupar I. M., Ng K. Antioxidant activity of hot water extract from the fruit of the Doum palm, *Hyphaene thebaica* [J]. *Food Chemistry*, 2006, 98: 317-328.
- [18] Gow-Chin Yen, Hui-Yin Chen. Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity [J]. *Agric & Food Chem*, 1995, 43(1): 27-32.

Antioxidant Activity and Oxidative Stability to Fish Oil of Carnosic Acid

Yang Lei Liu Fang Wang Hua Wang Han Zhang Ying Zu Yuangang*

(Key Laboratory of Forest Plant Ecology, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract Based on the study of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), 2,2-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) (ABTS) radical-scavenging power, reducing power and ferric reduction antioxidant power and so on antioxidant index of carnosic acid compared with synthesis antioxidant VE and 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), The antioxidation of carnosic acid in fish oil in different antioxidant add conditions was studied based on the peroxide value (PV), acid value (AV), malondialdehyde (TBARS), and conjugated diene value (CD) by long-term stability experiment. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was conducted to analyze the variation of polyunsaturated fatty acids amount during the storage. Results showed that although the antioxidant of carnosic acid is weaker than BHT but carnosic acid can strongly inhibit the oxidization of fish oil, and the oxidization of fish oil is effected by the amount of carnosic acid. The oxidative stability increases while the amount of carnosic acid increases. Best antioxidant effect can be achieved when the concentration of carnosic acid is 0.2 mg/g to prevent oxidation and ensure the quality of fish oil.

Key words carnosic acid; fish oil; oxidative stability