



Levnedsmidler med fiskeolie - hvorfor og hvordan?

Jacobsen, Charlotte

Published in:
Fisk og hav

Publication date:
2003

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Jacobsen, C. (2003). Levnedsmidler med fiskeolie - hvorfor og hvordan? *Fisk og hav*, (55), 11-18.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Levnedsmidler med fiskeolie - hvorfor og hvordan?

Fiskeolie er godt for menneskers helbred, bl.a. mindsker det risiko for hjerte-kar-sygdomme. Derfor vil man gerne øge befolkningens indtag af fiskeolie, f.eks. ved at tilsætte det til fødevarer. Det volder imidlertid ofte store problemer fordi produkter tilsat fiskeolie har- sker hurtigere end andre produkter, og udvikler en særdeles ubeha- gelig smag af fisk/tran. Man kan forhindre harskningen ved at til- sætte anti-oxidanter, men for at kunne tilsætte den rette anti-oxidant skal man forstå hvilke faktorer der er afgørende for harskningspro- cesserne i det pågældende levnedsmiddel. Det har vi undersøgt for fiskeolieberiget mayonnaise. I denne artikel beskriver vi hvordan, samt hvordan vi derved blev i stand til at beskytte dette produkt mod harskning.

CHARLOTTE JACOBSEN
(cja@dfu.min.dk)

.....
**Danmarks
Fiskeriundersøgelser,**
Afdeling for Fiskeindu-
striel Forskning

Hvorfor tilsætte fiskeolie til levnedsmidler?

De seneste 30 år har der været en sti- gende interesse for at anvende fiskeolie i levnedsmidler. Det skyldes at der i denne periode er kommet stadig flere beviser for at fiskeolie har en række positive effekter i vores krop. Bedst kendt er nok de to danske lægers, Bang & Dyerbergs, under- søgelser, som viste at den langt lavere forekomst af hjerte-kar-sygdomme blandt grønlændere end blandt danskere kunne forklares med grønlændernes høje indtag af fisk og andre marine produkter.

Efterfølgende har en lang række under- søgelser vist at den forebyggende effekt på hjerte-karsygdomme primært skyldes de polyumættede, dvs. fler-umættede n-3- fedtsyrer, EPA og DHA, som findes i fed- tet fra marine produkter. Disse to fedtsy- rer findes stort set ikke i dyre-fedt og slet ikke i planteolier. I det senere år har andre undersøgelser indikeret at de polyumæt- tede n-3-fedtsyrer også har andre positive effekter f.eks. på gigtssygdomme og i for-

bindelse med synsudviklingen hos spæd- børn.

Befolkningerne i den vestlige verden spi- ser generelt for lidt fisk og får derfor min- dre af de to gavnlige n-3-fedtsyrer end anbefalet af ernæringseksperter. Senest har fiskekampagnen "Det er ikk' så ringe endda" vist at det er muligt at få den dan- ske befolkning til at spise mere fisk, men det gennemsnitlige indtag af fisk er stad- dig for lavt.

Der må derfor andre metoder til for at få befolkningen til at spise mere af de gavn- lige n-3 fedtsyrer. En mulig fremgangsmå- de kunne være at tilsætte fiskeolie til lev- nedsmidler, uden at det samlede fedtind- hold i produktet øges. Det kaldes også at berige levnedsmidlerne med fiskeolie.

Fiskeolie er vanskelig

I starten af 1990'erne undersøgte vi på Afdeling for Fiskeindustriel Forskning mulighederne for at anvende fiskeolie i forskellige levnedsmidler f.eks. mayon-

naise, margarine, fiskeboller, salatdressing, iscreme og fiskepaté. Den fiskeolie vi brugte, var af meget fin smagskvalitet, hvilket vil sige at den havde en neutral, mild smag og ikke smagte af tran eller fisk.

Det var derfor ikke svært at fremstille fiskeolieberigede levnedsmidler som var velsmagende umiddelbart efter fremstillingen. I løbet af kort tids opbevaring udviklede produkterne dog en særdeles ubehagelig transmag, som skyldtes iltning (harskning) af fedtstofferne. I Boks 1 er illustreret hvad der sker, når fedt harsker.

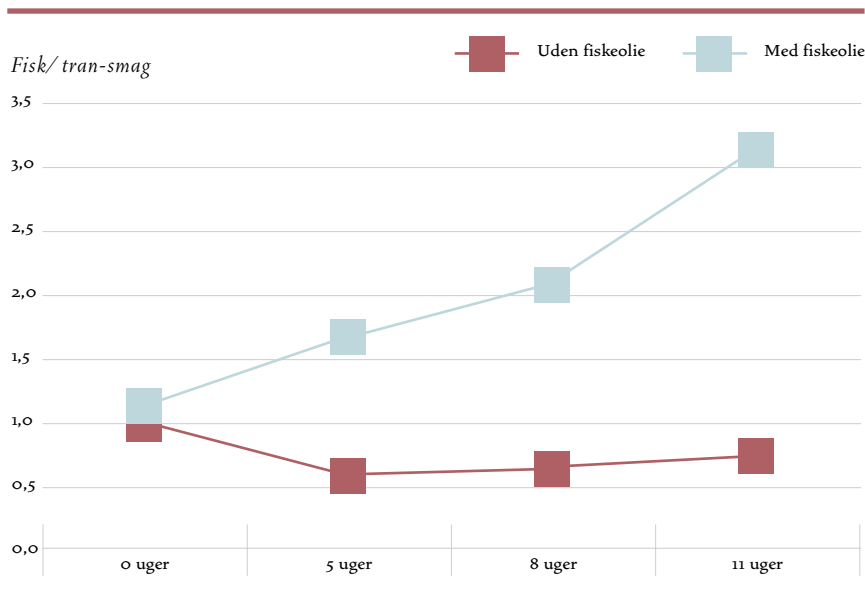
Kort fortalt startes processen af varme, lys eller tilstedeværelse af metaller som for eksempel jern. Herved dannes der frie radikaler, som er molekyler der har afgivet et hydrogen-atom, hvorved de bliver meget reaktive. De frie radikaler reagerer med ilt, hvorved der dannes lipid-hydro-

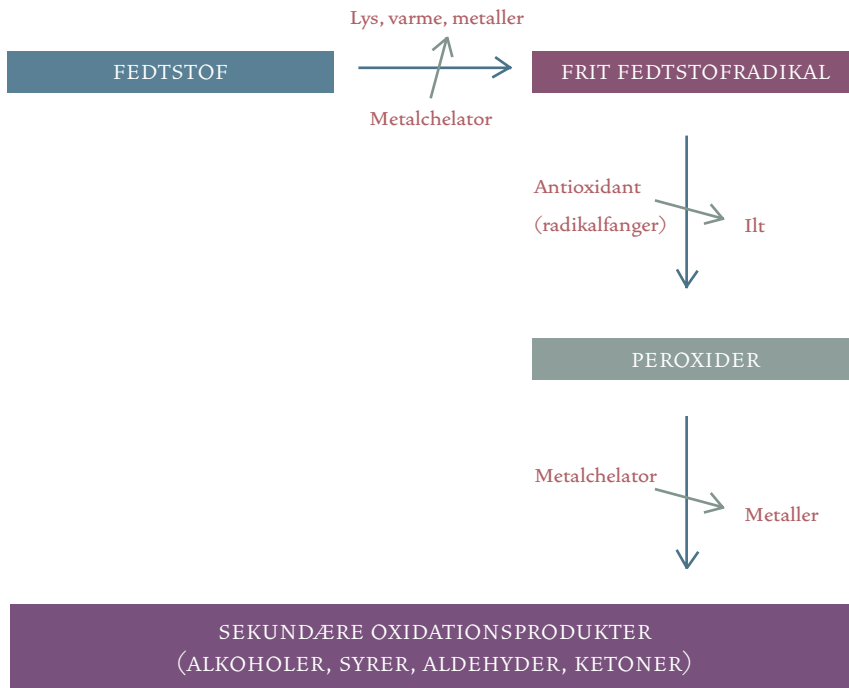
peroxider (i det følgende omtalt som peroxider). Disse kaldes også primære oxidationsprodukter. Peroxiderne er smagsløse, og de kan nedbrydes til sekundære oxidationsprodukter, som er alkoholer, aldehyder, syrer mm. Det er disse flygtige sekundære oxidationsprodukter, som smager harsk eller trannet.

I Figur 1 ses hvor hurtigt smagen af fisk/tran udvikledes i mayonnaise med fiskeolie, mens der som ventet ikke dannes tran-bismag i mayonnaisen uden fiskeolie. Figuren illustrerer ganske godt det største problem ved anvendelsen af fiskeolie i levnedsmidler, nemlig at harskningen sker meget hurtigere når der er fiskeolie til stede, end når der kun anvendes planteolie. Dette skyldes at de to gavnlige fedtsyrer, EPA og DHA, er mere umættede end de polyumættede fedtsyrer i planteolier, og at udviklingen i harskning stiger eksplosivt med graden af umættethed.

Figur 1
FISK/TRAN-SMAG

Udvikling i intensiteten af fisk/tran-smag i mayonnaise ved opbevaring ved 5°C.





Boks 1

SKITSE AF HARSKNINGS-
NINGSPROCESSERNE

De to forskellige typer anti-oxidanter (metalchelator, dvs. metalbinder, og radikalfanger) er vist med rødt, og den skrå pil angiver hvilken reaktion anti-oxidanten kan forhindre.

Harskning kan forhindres eller forsinkes ved at tilsætte anti-oxidanter, som forhindrer reaktionen med ilt (se Boks 1). Derfor forsøgte vi at tilsætte forskellige anti-oxidanter til vores fiskeolieberigede produkter. Desværre havde anti-oxidanterne enten ingen effekt, eller de virkede modsat, dvs. de forøgede harsknings-hastigheden. Dette til trods for at flere af anti-oxidanterne i ren fiskeolie var i stand til at reducere harskningen.

Disse modstridende resultater skyldtes at anti-oxidanternes virkning er forskellig i ren olie og i sammensatte levnedsmidler. Flere af de levnedsmidler som er nævnt ovenfor, er såkaldte olie-i-vand emulsioner, hvor oliedråberne er op-

blandet i vand v.h.a. en emulgator, således at emulsionen ikke skiller ad. Mellem olie- og vandfasen er en grænseflade, hvor emulgatoren befinder sig (Fig. 2). Emulgatorer er ingredienser som hjælper med at forhindre oliedråberne i at støde sammen. Derved forhindrer de emulsionen i at skille ad. Emulgatorer indeholder molekyler med en vandelskende og en fedtelskende ende. Den vandelskende ende vil orientere sig mod vandet og den fedtelskende ende mod fedtet, og på den måde danner de en grænseflade mellem oliedråberne og det omgivende vand. Ved fremstilling af f.eks. mayonnaise og salatdressing benyttes æggeblomme som emulgator.

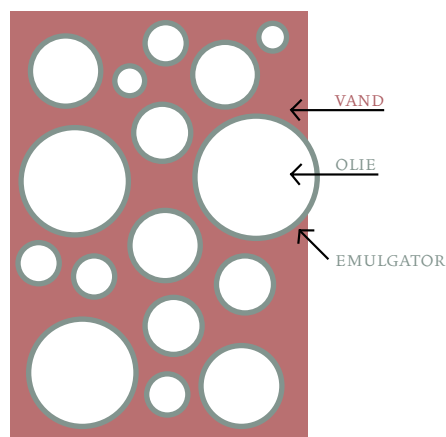
Figur 2
ILLUSTRATION AF
HVORDAN EN OLIE-I-
VAND-EMULSION ER
OPBYGGET

Til venstre:

Foto taget med confocal
laser-scanningmikroskop

Til højre:

Skematisk tegning.



Når anti-oxidanterne har en anden effekt i sammensatte levnedsmidler end i ren olie, skyldes det at mange forskellige faktorer påvirker anti-oxidanternes effektivitet. Dette gælder bl.a. pH (surhedsgraden), levnedsmidlets konsistens, emulgatorens elektriske ladning, og hvordan anti-oxidanten fordeler sig imellem de forskellige faser (vand, olie og grænseflade) i levnedsmidlet. På samme vis gælder at selve harskningen er mere kompliceret i sammensatte levnedsmidler end i rene olier, fordi der er flere forskellige faktorer som kan påvirke harskningen.

Uanset om harskningen sker i et sammensat levnedsmiddel eller i olie, er de kemiske grundreaktioner dog de samme som dem der er beskrevet i Boks 1.

Undersøgelsen

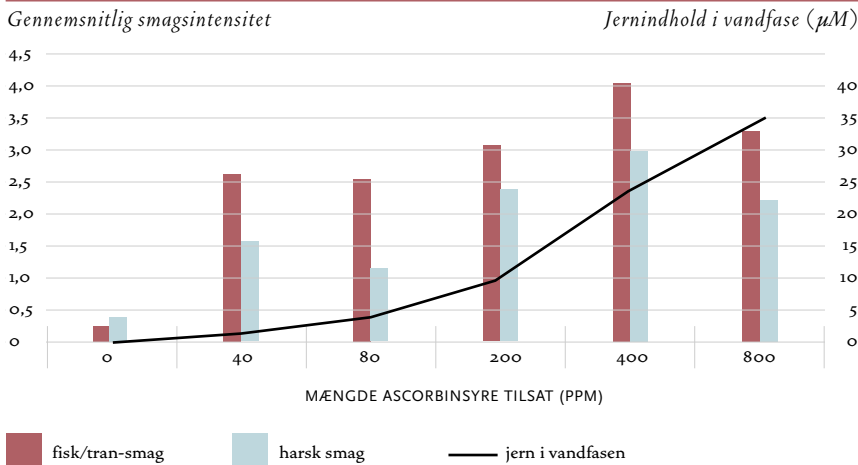
For at finde et anti-oxidantsystem som effektivt kan beskytte vores fiskeolieberigede levnedsmidler mod harskning, er vi nødt til at finde ud af hvilke faktorer som har størst betydning for harskningen. Vi valgte i første omgang mayonnaise som et "model-levnedsmiddel". Nedenfor redegøres for hvordan vi fandt ud af hvil-

ke faktorer der betyder mest for harskning af fiskeolieberiget mayonnaise.

I tidligere forsøg havde vi vist at fiskeolie-beriget salatolie var længere tid om at udvikle transmag end fiskeolieberiget mayonnaise, selvom kemiske analyser viste at de to produkter var lige harske. Vi ville derfor også gerne forstå hvorfor dette var tilfældet. Endelig ville vi afprøve forskellige anti-oxidanter og på baggrund af de øvrige eksperimenter forsøge at forklare anti-oxidanternes virkning.

Høj surhedsgrad fremmer harskning i mayonnaise

En af de anti-oxidanter som blev testet, var ascorbinsyre. Det viste sig at tilsætning af ascorbinsyre til mayonnaise gav en meget ubehagelig smag af tran, metal og harsk olie umiddelbart efter fremstillingen. Jo mere ascorbinsyre vi tilsatte, desto mere intens blev smagen af tran, metal og harsk olie, og desto højere var jernindholdet i mayonnaisens vandfase (Fig. 3). Dette kunne tyde på at jern kunne være en vigtig faktor i forbindelse med harskningen.



Figur 3

LAV pH OG JERN

FREMSKYNDER

HARSKNING

Fisk/tran og harsk smag i frisk fremstillet mayonnaise tilsat ascorbinsyre samt jernindhold i vandfasen. Harskningen går hurtigere jo lavere pH (mere ascorbinsyre) og jo mere jern der er tilstede.

Andre af vore forsøg viste at pH (surhedsgraden) kunne have en betydning for hvor hurtigt fedtet blev harsk. Derfor udførte vi et forsøg hvor vi både varierede pH og ascorbinsyreindholdet. I dette forsøg bestemte vi over en 4-ugers lagringsperiode ved 20°C koncentrationen af de flygtige oxidationsprodukter som er ansvarlige for dannelsen af bismag. Desuden bestemte vi jernindholdet i henholdsvis olie- og vandfasen samt grænsefladen.

Resultaterne viste at jo lavere pH, jo hurtigere går harskningen. Ligeledes fandt vi at tilsætning af ascorbinsyre øgede harskningshastigheden uanset pH, samtidig med at jern blev frigivet fra grænsefladen til vandfasen. Som tidligere nævnt befinder emulgatoren, dvs. æggeblommemkomponenterne sig i grænsefladen. Æggeblomme er særdeles jernholdigt, og det er altså jern fra æggeblomme som frigives til vandfasen ved ascorbinsyretilsætning. Denne effekt er størst ved lavt pH (høj surhedsgrad). På baggrund af disse forsøg har vi foreslået følgende forklaring for mekanismen bag harskningsprocesserne i mayonnaise:

- Det lave pH i mayonnaise er den vigtigste faktor for igangsættelsen af harskningen.

- Det lave pH bevirker at jern fra æggeblomme som befinder sig på grænsefladen, bliver aktiveret, så det kan virke som katalysator (igangsætter) for harskningen.

- Dette foregår ved at jernet katalyserer nedbrydningen af de peroxider som er til stede i små mængder i olien.

- Derved sættes harskningsprocesserne i gang, og samtidig dannes der sekundære oxidationsprodukter som resulterer i dårlig smag.

Når ascorbinsyre er til stede, sker der en målbar frigivelse af jern fra æggeblommen. Det frigivne jern er endnu mere aktivt end jern som er bundet til æggeblomme. Dette forklarer hvorfor mayonnaisen kom til at smage så dårligt når vi tilsatte ascorbinsyre.

Hvorfor smager harsk mayonnaise så dårligt?

Som tidligere nævnt smager harsk mayonnaise dårligere end harsk salatolie, selvom kemiske analyser (peroxidtal og

anisidintal) viser at de to produkter er lige harske. Dette kan synes mærkværdigt, men skyldes at vores smagstærskel for et stof er forskellig i forskellige produkter. F.eks. er smagstærsklen for to af de stoffer som dannes som følge af harskning, nemlig hexanal og heptanal, lavere i vand end i mælk, mens den er højest i olie. Det betyder at de fleste mennesker vil kunne smage disse stoffer ved lavere koncentrationer i vand end i olie.

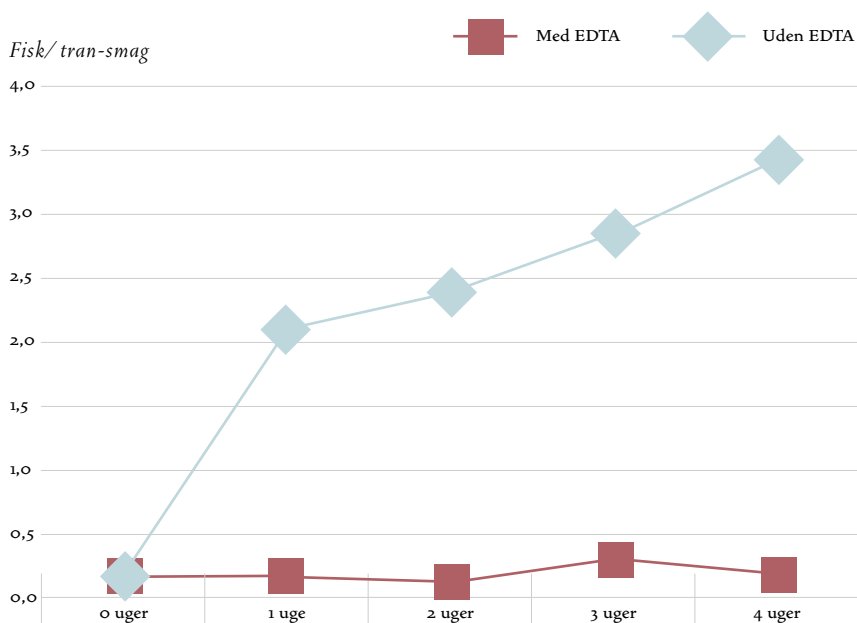
Vi undersøgte hvor i mayonnaisen de kemiske stoffer der gav harsk bismag, befandt sig – var de i olie-fasen eller i vandfasen? Nogle af de mest flygtige (lugt- og smagsgivende) stoffer befandt sig delvist i mayonnaisens vandfase. Og som nævnt kan stofferne lettere smages

når de befinder sig i vandfasen fremfor i oliefasen. Vi har derfor foreslået følgende forklaring på spørgsmålet hvorfor harsk mayonnaise smager dårligere end harsk salatolie på samme harskningstrin; dvs. med samme mængde af harske smagsstoffer:

- Når mayonnaise indeholder fiskeolie, dannes der mange kortkædede, flygtige harskningsprodukter
- Disse stoffer vil delvist befinde sig i mayonnaisens vandfase, hvor de har en lavere smagstærskel end i olie
- Derfor vil disse flygtige stoffer lettere kunne smages i mayonnaise end i olie, selvom koncentrationen af stofferne er den samme i mayonnaisen som i olien.

Figur 4
FISK/TRAN-SMAG MED
OG UDEN EDTA

Intensitet af fisk/tran-smag i fiskeolieberiget mayonnaise med og uden EDTA (200 mg/kg).



EDTA beskytter mod harskning

Umiddelbart kunne man på baggrund af ovenstående tro at den letteste måde hvorpå man kunne forhindre harskning i fiskeolieberiget mayonnaise, ville være at gøre mayonnaisen mindre sur, altså at øge pH. Dette er desværre ikke muligt, da pH skal være lavt (pH 4) for at forhindre bakterier (f.eks. *Salmonella*) i at vokse i produktet.

I stedet har vi undersøgt om det er muligt at fange jernet fra æggeblommen ved at anvende såkaldte metalchelatorer, som er stoffer der binder metaller og dermed også jern (se Boks 1). Vi afprøvede flere forskellige metalchelatorer såsom citronsyre, fosforsyre, fytinsyre og lactoferrin og EDTA (calcium-dinatrium-ethylen-diamin-tetraacetat), men kun EDTA er i stand til at forhindre harskningen.

Dette gør EDTA til gengæld særdeles effektivt. Som Figur 4 viser, så udviklede der sig slet ikke ubehagelig transmag i mayonnaise tilsat EDTA. De positive resultater i figur 4 blev opnået med en EDTA-koncentration på 200 mg/kg. Vi har siden hen vist at også meget lavere koncentrationer af EDTA (mindre end 25 mg/kg) effektivt forhindrer harskning. Det er tilladt at tilsætte EDTA til levnedsmidler som mayonnaise og dressinger i koncentrationer op til 75 mg/kg.

En anden måde at reducere harskningen i mayonnaise kunne være at anvende en mindre metalholdig emulgator end æggeblomme. Vi har forsøgt at erstatte æggeblomme med mælkeproteiner, som har et lavere indhold af spormetaller (jern) end æggeblomme. Resultaterne fra disse forsøg tegner lovende.

Vi har også afprøvet andre anti-oxidanter bl.a. tocopherol, propyl-gallat, ascorbyl-palmitat og ascorbinsyre. Disse anti-oxidanter er primære anti-oxidanter som virker ved at fange de frie radikaler, hvorved harskningsprocessen sættes i stå eller forsinkes (se Boks 1). Desværre var der ingen af ovenstående anti-oxidanter som kunne forhindre harskningen. Nogle af dem, deriblandt propyl-gallat, virkede endda modsat.

Den manglende effekt af disse anti-oxidanter skyldtes at de er "radikalfangere" og ikke metalchelatorer. Det betød at de ikke kunne fange jern, og dermed kunne de ikke forhindre jern i at reagere med peroxider som var til stede i den anvendte olie. Det er nemlig umuligt at fremstille olie som er helt fri for peroxider. Dermed blev peroxiderne stadig nedbrudt til flygtige sekundære oxidationsprodukter, som resulterede i udviklingen af den ubehagelige transmag.

Beskyttelse mod harskning i andre produkter

Vi er nu i gang med at undersøge hvordan fiskeolieberiget mælk, yoghurt, salatdressing og fiskepaté kan beskyttes mod harskning ved det rette valg af anti-oxidanter, emulgatorer og procesbetingelser. Denne forskning tager udgangspunkt i de resultater som vi har opnået med mayonnaise.

De første indledende forsøg med mælk tilsat fiskeolie har tydeligt vist, at problemet med dannelse af bismag er mindst lige så stort i mælk som i mayonnaise. Der ligger derfor en stor opgave foran os med at udvikle metoder til at forhindre denne dannelse af bismag.

Konklusion

Vores forskning har resulteret i en bedre forståelse for harskningsprocesserne i fiskeolieberiget mayonnaise. Vi har vist at det er muligt at fremstille fiskeolie-beriget mayonnaise som inden for en acceptabel holdbarhedsperiode ikke harsker og udvikler ubehagelig bismag af tran, såfremt mayonnaisen tilsættes EDTA. Vores viden kan også bruges i andre fødevarer systemer både med og uden fiskeolie. Vi har for eksempel for nylig vist at EDTA også er den eneste effektive anti-oxidant i både dressing og mayonnaise uden fiskeolie.

Tak til

Ovenstående resultater blev opnået i samarbejde med Karsten Hartvigsen, Pia Lund, Gunhild Hølmer, Anne S. Meyer, Jens Adler-Nissen (alle Bio-Centrum-DTU), Marianne K. Thomsen, Leif Skibsted (begge Mejeri-og Levnedsmiddelinstituttet, KVL), Danisco-Cultor samt Torger Børresen og Trang Vu (begge Afdeling for Fiskeindustriell Forskning). Forskning-en blev finansieret af FØTEK 3, Danisco-Cultor og Foreningen for Danmarks Fiskemel-og Fiskeolieindustri.

LITTERATUR

- Jacobsen, C., J. Adler-Nissen & A.S. Meyer, 1999. The effect of ascorbic acid on iron release from the emulsifier interface and on the oxidative flavor deterioration in fish oil enriched mayonnaise. *J. Agric. Food Chem.* 47, 4917-4926
- Jacobsen, C., M. Timm & A.S. Meyer, 2001. Oxidation in fish oil enriched mayonnaise: Ascorbic acid and low pH increase oxidative deterioration. *J. Agric. Food Chem.* 49, 3947-3956.
- Jacobsen, C., A.S. Meyer & J. Adler-Nissen, 1999. Oxidation mechanisms in real food emulsions: Oil-water partition coefficients of selected volatile off-flavor compounds in mayonnaise. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 208, 317-327
- Jacobsen, C., K. Hartvigsen, M.K. Thomsen, L.F. Hansen, P. Lund, L.H. Skibsted, G. Hølmer, J. Adler-Nissen, & A.S. Meyer, 2001. Lipid oxidation in fish oil enriched mayonnaise: Calcium disodium ethylenediaminetetraacetate, but not gallic acid, strongly inhibited oxidative deterioration. *J. Agric. Food Chem.* 49, 1009-1019.
-