

不同储存时间和抗氧化剂添加量对鱼油质量影响的研究

刘 迪¹, 谭北平^{1,2}, 迟淑艳¹, 董晓慧^{1,2}, 杨奇慧¹, 刘泓宇¹, 章 双¹

(1. 广东海洋大学 水产动物营养与饲料实验室, 广东 湛江 524088; 2. 南海生物资源开发与利用协同创新中心, 广州 510006; 3. 深圳市澳华农牧有限公司, 深圳 518000)

摘要:通过设定不同的储存时间和抗氧化剂添加量监测鱼油氧化相关指标的动态变化, 评估不同储存时间和抗氧化剂添加量对鱼油质量的影响, 同时筛选反映鱼油氧化程度的敏感指标, 为建立并完善鱼油质量检测体系提供重要依据。结果表明: 不同储存时间和抗氧化剂添加量对鱼油的酸值、过氧化值、茴香胺值、硫代巴比妥酸反应物、碘值、脂肪酸组成均有显著影响($P < 0.05$), 并且储存时间和抗氧化剂添加量的交互影响显著($P < 0.05$); 综合来看, 鱼油的储存时间在 90 d 以内添加 30 mg/kg 乙氧基喹啉即可; 若长期保存(90 ~ 135 d), 添加 300 mg/kg 乙氧基喹啉最佳。建议将过氧化值、茴香胺值和碘值作为鱼油品质检测的必需指标。

关键词:鱼油; 储存时间; 抗氧化剂; 氧化酸败

中图分类号: TS201.6; TS222 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)01-0080-06

Effects of different storage time and dosage of antioxidant on quality of fish oil

LIU Di¹, TAN Beiping^{1,2}, CHI Shuyan¹, DONG Xiaohui^{1,2}, YANG Qihui¹,
LIU Hongyu¹, ZHANG Shuang¹

(1. Laboratory of Aquatic Animal Nutrition and Feed, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, Guangdong, China; 2. South China Sea Bio-Resource Exploitation and Utilization Collaborative Innovation Center, Guangzhou 510006, China; 3. Shenzhen Alpha Feed Co., Ltd., Shenzhen 518000, China)

Abstract: The effects of storage time and dosage of ethoxyquin (EQ) on quality of fish oil were evaluated through monitoring the dynamic changes of fish oil oxidation related indexes, and the sensitive indexes of oxidation degree of fish oil were screened in order to provide an important basis for establishing and improving the quality control system of fish oil. The results showed that the acid value, peroxide value, anisidine value, TBARS, iodine value and fatty acid composition of fish oil were significantly affected by different dosages of EQ and storage time ($P < 0.05$), besides the interactive influences of dosage of EQ and storage time were significant ($P < 0.05$). Comprehensively, if the fish oil was stored within 90 d, 30 mg/kg EQ would be appropriate. The dosage of EQ should increase to 300 mg/kg when the fish oil was stored for 90-135 d. Peroxide value, anisidine value and iodine value were recommended as necessary indexes in fish oil quality detection.

Key words: fish oil; storage time; antioxidant; oxidative rancidity

收稿日期: 2017-04-14; 修回日期: 2017-09-13

基金项目: 农业部公益性行业科研专项(201003020); 广东省教育厅高等学校高层次人才项目(粤财教[(2013)246])

作者简介: 刘 迪(1991), 男, 硕士研究生, 研究方向为水产经济动物营养与饲料(E-mail) liudi_gdou@163.com。

通信作者: 谭北平, 教授, 博士(E-mail) bptan@126.com。

鱼油是将鱼类体内的油脂经蒸煮、压榨和精炼而得到的, 其特征物质是 EPA 和 DHA^[1]。在水产动物饲料中, 鱼油是极为重要的脂肪源^[2]。然而, 因为鱼油中富含不饱和脂肪酸, 在与外界氧气、水和金属离子等物质接触后极易发生氧化酸败, 产生大

量有毒有害物质,危害水产动物机体健康。目前,报道鱼油氧化对水产动物危害的研究屡见不鲜,储存时间和抗氧化剂添加量对鱼油质量影响的相关报道却较少。

乙氧基喹啉(EQ)是一种经济且性能优良的饲料抗氧化剂,适宜添加至油脂或鱼粉等脂肪含量高的产品中,可有效防止不饱和脂肪酸氧化酸败。目前在饲料及原料保存中已经得到广泛应用^[3],大量研究^[4-8]表明,饲料中适当添加EQ可有效阻止饲料中多不饱和脂肪酸的氧化酸败,有效促进鱼类生长。但是,目前我国水产行业标准SC/T 3504—2006对饲用鱼油中EQ的添加量并未标明具体用量,仅欧盟标准Regulation (EC) No 1831/2003中规定在EQ单独使用或与其他抗氧化剂合用时,其添加量最多不超过300 mg/kg,这也一定程度上导致了EQ的盲目使用。

近些年,水产养殖业迅猛发展,对水产饲料的需求也大幅增加。饲料原料的供不应求导致大量生产厂家提前购买和储备饲料原料以保证销售旺季时的顺利生产。然而对于鱼油的储存方式,SC/T 3504—2006中明确提出需要放置在低温环境中,但是为节约生产成本,饲料厂家大多采用环境温度保存。此外,储存时间的不同会直接影响鱼油品质,抗氧化剂也是饲用鱼油中必不可少的稳定剂,但是添加过多亦可能会对饲喂动物造成不良影响。

本文向饲用鱼油中加入不同剂量的抗氧化剂EQ,在室外避光条件下储存135 d,期间通过检测饲用鱼油酸值、过氧化值、茴香胺值、硫代巴比妥酸反应物(TBARS)、碘值、脂肪酸组成等指标的变化进而评估储存时间和EQ添加量对鱼油质量的动态影响,同时筛选评判鱼油氧化程度的敏感指标,为建立并完善鱼油品质检测体系提供重要依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

鱼油由新鲜南美鳀鱼加工精炼获得(未添加抗氧化剂),山东禹王制药有限公司;乙氧基喹啉(EQ),油状,纯度为95%,广州全奥化工产品有限公司;氢氧化钾、氯化钠、乙醇、乙醚、硫代硫酸钠、环己烷等,分析纯;乙腈、异辛烷、甲醇等,色谱纯。

50 Probe型分光光度计,美国Varian公司;3-30K型高速冷冻离心机,美国Sigma-Aldrich公司;Waters 600高效液相色谱仪,美国Waters公司;430-GC型高效气相色谱仪,美国Varian公司。

1.2 实验方法

1.2.1 不同抗氧化剂添加量鱼油的储存

鱼油采用5 L专用油桶密封储存并放置在室外避光处(环境温度为 $31.5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3.5\text{ }^{\circ}\text{C}$),以此充分模拟饲料工业上鱼油的实际储存方式。抗氧化剂为EQ,鱼油EQ的添加量设定以欧盟标准为最高上限,分为3个梯度:0、30 mg/kg和300 mg/kg。实验共3个油桶分别为0、30 mg/kg和300 mg/kg添加组,鱼油共存放135 d,每隔15 d对3桶不同EQ添加量的鱼油进行取样检测,检测时每个样品设置3个重复。实验按照A×B双因素设计,因素A为储存时间,因素B为EQ添加量。

1.2.2 指标的测定

酸值、过氧化值、茴香胺值、TBARS、碘值、脂肪酸组成分别按照GB/T 5530—2005、GB/T 5538—2005、GB/T 24304—2009、GB/T 28717—2012、GB/T 5532—2008、GB/T 21514—2008进行。

1.2.3 统计分析

实验数据采用SPSS 20.0软件进行两因素分析,所有数据均以“平均数±标准差”表示。用Duncan氏法进行各组间的差异显著性分析, $P < 0.05$ 为差异显著。

2 结果与讨论

2.1 不同储存时间和EQ添加量对鱼油氧化指标的影响(见表1)

表1 不同储存时间和EQ添加量对鱼油氧化指标的影响($n=3$)

EQ添加量/ (mg/kg)	储存时 间/d	酸值(KOH)/ (mg/g)	过氧化值/ (meq/kg)	茴香胺值	TBARS/ (mg/kg)	碘值(I)/ (g/100 g)
0	0	0.64 ± 0.01 ^a	3.43 ± 0.22 ^a	12.07 ± 0.50 ^a	6.62 ± 0.32 ^a	170.95 ± 7.18 ^h
	15	0.82 ± 0.01 ^{by}	32.15 ± 0.72 ^{by}	17.85 ± 0.25 ^{ay}	59.13 ± 0.83 ^{by}	121.91 ± 6.38 ^{gx}
	30	0.87 ± 0.05 ^{bc}	68.64 ± 2.62 ^{cz}	34.67 ± 4.94 ^{by}	135.21 ± 9.79 ^{cy}	97.79 ± 2.16 ^{fx}
	45	0.93 ± 0.06 ^c	76.89 ± 4.82 ^{dy}	59.30 ± 2.85 ^{cy}	146.65 ± 17.64 ^{edy}	78.55 ± 4.59 ^{ex}
	60	1.10 ± 0.05 ^{dy}	119.92 ± 2.54 ^{ez}	68.01 ± 0.20 ^{cdz}	160.86 ± 5.81 ^{dy}	67.59 ± 5.38 ^{dx}
	75	1.36 ± 0.05 ^{ey}	156.78 ± 2.23 ^{fy}	110.79 ± 6.00 ^{ez}	210.38 ± 6.07 ^{ey}	69.23 ± 1.47 ^{dx}
	90	1.41 ± 0.03 ^{ey}	171.28 ± 1.01 ^{gz}	76.87 ± 1.95 ^{dz}	234.46 ± 11.20 ^{fy}	62.29 ± 0.42 ^{cdx}
	105	2.18 ± 0.13 ^{fy}	276.88 ± 3.98 ^{hy}	212.44 ± 11.44 ^{fx}	206.44 ± 1.71 ^{ez}	57.33 ± 1.45 ^{cx}

续表 1

EQ 添加量/ (mg/kg)	储存时 间/d	酸值(KOH)/ (mg/g)	过氧化值/ (meq/kg)	茴香胺值	TBARS/ (mg/kg)	碘值(I)/ (g/100 g)
30	120	3.36 ± 0.06 ^{gz}	317.43 ± 3.94 ^{iz}	258.50 ± 12.05 ^{gz}	154.09 ± 5.33 ^{dz}	43.41 ± 2.51 ^{hx}
	135	3.99 ± 0.04 ^{hz}	378.88 ± 3.55 ^{iz}	319.28 ± 4.72 ^{hz}	137.54 ± 3.62 ^{cz}	29.20 ± 3.09 ^{ax}
	0	0.64 ± 0.01 ^a	3.43 ± 0.22 ^a	12.07 ± 0.50 ^a	6.62 ± 0.32 ^a	170.95 ± 7.18 ⁱ
	15	0.71 ± 0.05 ^{abx}	5.52 ± 0.08 ^{bx}	15.56 ± 2.06 ^{aby}	7.95 ± 1.54 ^{ax}	124.26 ± 2.31 ^{hx}
	30	0.80 ± 0.05 ^c	8.57 ± 0.18 ^{dx}	18.66 ± 2.36 ^{abex}	15.66 ± 2.40 ^{bex}	113.05 ± 0.81 ^{gy}
	45	0.83 ± 0.07 ^c	7.66 ± 0.15 ^{cdx}	18.32 ± 1.34 ^{abex}	14.01 ± 3.25 ^{bx}	101.89 ± 4.06 ^{fy}
	60	0.86 ± 0.04 ^{cx}	6.81 ± 0.24 ^{cx}	17.68 ± 1.48 ^{abex}	15.62 ± 1.26 ^{bex}	87.10 ± 2.24 ^{ey}
	75	0.79 ± 0.05 ^{bex}	15.03 ± 0.13 ^{cx}	18.80 ± 1.91 ^{abex}	19.02 ± 1.01 ^{dx}	82.90 ± 3.37 ^{ey}
	90	0.85 ± 0.05 ^{cx}	16.09 ± 0.74 ^{cx}	24.28 ± 1.37 ^{cx}	16.53 ± 0.82 ^{bcdx}	74.19 ± 0.70 ^{dy}
	105	0.97 ± 0.05 ^{dx}	28.04 ± 0.57 ^{fx}	19.89 ± 4.24 ^{bex}	22.63 ± 2.30 ^{ey}	68.33 ± 1.61 ^{ey}
	120	1.68 ± 0.00 ^{ey}	42.42 ± 1.63 ^{gy}	49.18 ± 8.27 ^{dy}	19.22 ± 1.86 ^{dy}	58.32 ± 1.63 ^{hy}
	135	2.10 ± 0.02 ^{fy}	56.89 ± 1.34 ^{hy}	68.18 ± 2.22 ^{ey}	17.85 ± 1.12 ^{edy}	45.23 ± 3.02 ^{ay}
300	0	0.64 ± 0.01 ^a	3.43 ± 0.22 ^a	12.07 ± 0.50 ^{ab}	6.62 ± 0.32 ^a	170.95 ± 7.18 ^h
	15	0.74 ± 0.02 ^{bx}	5.17 ± 0.09 ^{ax}	9.31 ± 2.42 ^{ax}	9.49 ± 0.33 ^{cx}	144.51 ± 1.91 ^{gy}
	30	0.80 ± 0.06 ^{bc}	12.18 ± 0.21 ^{by}	14.83 ± 2.00 ^{bx}	13.20 ± 1.93 ^{dx}	125.38 ± 2.54 ^{iz}
	45	0.80 ± 0.06 ^{bc}	12.91 ± 0.30 ^{bx}	20.89 ± 2.17 ^{cx}	8.90 ± 0.91 ^{bex}	114.47 ± 4.24 ^{cz}
	60	0.78 ± 0.04 ^{bex}	16.15 ± 1.91 ^{cy}	28.00 ± 1.36 ^{dey}	12.47 ± 1.10 ^{dx}	105.46 ± 1.46 ^{dz}
	75	0.83 ± 0.09 ^{cdx}	17.14 ± 0.73 ^{cx}	30.99 ± 1.60 ^{ey}	15.95 ± 1.41 ^{cx}	104.22 ± 5.13 ^{dz}
	90	0.91 ± 0.02 ^{dx}	20.38 ± 0.78 ^{dy}	53.44 ± 4.19 ^{gy}	14.02 ± 1.92 ^{dex}	94.50 ± 0.62 ^{cz}
	105	0.85 ± 0.05 ^{cdx}	26.42 ± 0.76 ^{ex}	39.50 ± 1.19 ^{fy}	14.32 ± 1.32 ^{dex}	84.21 ± 2.27 ^{hz}
	120	0.99 ± 0.00 ^{ex}	35.72 ± 3.17 ^{fx}	29.16 ± 1.35 ^{dex}	7.10 ± 0.18 ^{abx}	81.21 ± 1.36 ^{hz}
	135	1.55 ± 0.01 ^{fx}	43.27 ± 0.92 ^{gx}	26.29 ± 0.91 ^{dx}	6.73 ± 0.71 ^{abx}	72.43 ± 3.72 ^{az}

注:对表中数据进行方差分析,得到储存时间、EQ 添加量及二者的交互作用对鱼油氧化指标影响显著($P < 0.05$)。同列数据上标不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$),a、b、c、d、e、f、g、h、i、j 表示相同抗氧化剂添加水平下不同储存时间差异显著性比较,x、y、z 表示相同储存时间下不同抗氧化剂添加水平的差异显著性比较,下同。

由表 1 可知,不同储存时间和 EQ 添加量均对鱼油氧化指标有显著性影响且交互作用显著($P < 0.05$)。3 种不同 EQ 添加组酸值均随储存时间的延长而显著升高($P < 0.05$);在相同储存时间下,300 mg/kg 添加组的酸值上升最慢,其次是 30 mg/kg 添加组($P < 0.05$)。表明添加抗氧化剂可以有效减缓鱼油酸值的升高,但是长期保存仍会大量增加鱼油中游离脂肪酸的含量。David 等^[1]提到鱼油酸值(KOH)允许最大值为 20 mg/g,我国水产行业标准 SC/T 3504—2006 中要求二级饲用鱼油酸值(KOH)小于等于 5.0 mg/g。未添加 EQ 的鱼油在 135 d 时酸值(KOH)最高,但仅为 3.99 mg/g,相对其他指标变化幅度较小。

由表 1 可知,随储存时间的延长,不同 EQ 添加量的鱼油过氧化值均显著上升,以未添加 EQ 组在 135 d 时最高,为 378.88 meq/kg($P < 0.05$),但是添加抗氧化剂可以降低其升高速度,以 300 mg/kg EQ 抑

制效果最好。虽然从数据分析来看 300 mg/kg EQ 组在 135 d 时其过氧化值显著低于 30 mg/kg EQ 组在 135 d 时过氧化值,但是从数值上来看相差仅为 13.62 meq/kg,因此以过氧化值为标准,添加 30 mg/kg EQ 用于长期保存鱼油是可行的。过氧化值的检测方法简洁、易操作且反应灵敏,较适合作为鱼油品质检测的必需指标。

茴香胺值用于检测油脂氧化产生的非易失性羰基化合物,主要是 α -、 β - 不饱和醛、酮,是脂质过氧化反应的中间产物^[9-10]。由表 1 可知,未添加 EQ 和 EQ 添加量为 30 mg/kg 鱼油的茴香胺值随储存时间的延长均显著升高($P < 0.05$),EQ 添加量为 30 mg/kg 的鱼油组比未添加 EQ 组茴香胺值上升相对较慢($P < 0.05$)。300 mg/kg EQ 添加组茴香胺值随时间延长呈先升高后下降趋势,在 90 d 达到峰值($P < 0.05$),其原因可能是鱼油中添加的 EQ 相对较多,在氧化的初级阶段产生的氢过氧化物有限,继

而形成的 α -、 β -不饱和醛、酮在90 d即达到最高,随后氧化反应进入下一级阶段, α -、 β -不饱和醛、酮分解产生其他物质,茴香胺值随之下降。茴香胺值可有效地反映鱼油过氧化反应程度,且数值变化幅度大,反应灵敏,同样适合作为反映鱼油氧化程度的重要指标。

鱼油氧化酸败时会产生大量丙二醛,因此对于饲用鱼油中丙二醛含量的监测也尤为重要。TBARS是丙二醛与硫代巴比妥酸(TBA)反应生成的粉红色复合物。有研究表明,高温、未添加抗氧化剂、储存时间过长均会造成油脂中TBARS的升高^[11-12]。但是本实验中在储存时间不断延长的过程中,各实验组TBARS大多有先升高后下降的趋势且差异显著($P < 0.05$)。30 mg/kg和300 mg/kg EQ添加组TBARS都一直处于相对较低水平,300 mg/kg EQ添加组效果相对更好,这说明适当添加EQ可有效抑制鱼油中丙二醛的产生。虽然丙二醛的检测使用仪

器精密、结果重复性好,但是对检测仪器要求严格,检测成本相对较高且数值变化非简单线性变化,实际生产中实用性相对较差。

当EQ添加量相同时,各EQ添加组的碘值随储存时间的延长均呈现显著下降趋势($P < 0.05$)。当储存时间相同时,30~135 d区间均是300 mg/kg添加组碘值最高,未添加EQ组碘值最低且差异显著($P < 0.05$)。结果表明过长时间储存,鱼油中高不饱和脂肪酸的碳碳双键发生断裂,不饱和程度逐渐降低,而且此现象只能减缓而不能消除;添加抗氧化剂可以有效维持鱼油的不饱和程度,但仍要避免长时间保存。其他研究^[11]也发现油脂的碘值在高温或未添加抗氧化剂情况下显著下降。在检测过程中发现,碘值变化呈现简单线性关系,且变化幅度大,反应灵敏,具有较高检测意义。

2.2 不同储存时间和EQ添加量对鱼油脂肪酸组成的影响(见表2)

表2 不同储存时间和EQ添加量对鱼油脂肪酸组成的影响($n=3$)

EQ添加量/(mg/kg)	储存时间/d	含量/%				
		SFA	PUFA	EPA	DHA	
0	0	25.29 ± 0.15 ^a	44.96 ± 0.06 ⁱ	23.78 ± 0.12 ⁱ	15.86 ± 0.13 ^h	
	15	28.40 ± 0.07 ^{cz}	42.72 ± 0.06 ^{hx}	22.39 ± 0.05 ^{hx}	14.86 ± 0.00 ^{gx}	
	30	28.63 ± 0.06 ^{dz}	42.13 ± 0.08 ^{gx}	22.42 ± 0.06 ^{hx}	14.36 ± 0.04 ^{fx}	
	45	29.09 ± 0.01 ^{fy}	41.63 ± 0.03 ^{fx}	22.13 ± 0.02 ^{gx}	14.18 ± 0.01 ^{dx}	
	60	28.87 ± 0.20 ^{ey}	41.76 ± 0.23 ^{fx}	21.57 ± 0.13 ^{fx}	14.37 ± 0.08 ^{fx}	
	75	29.04 ± 0.10 ^{efy}	41.20 ± 0.13 ^{ex}	21.29 ± 0.05 ^{ex}	14.11 ± 0.07 ^{ex}	
	90	30.50 ± 0.19 ^{gy}	39.56 ± 0.06 ^{dx}	20.42 ± 0.03 ^{dx}	13.46 ± 0.03 ^{dx}	
	105	28.11 ± 0.11 ^b	38.78 ± 0.29 ^{ex}	20.03 ± 0.16 ^{ex}	13.06 ± 0.09 ^{cx}	
	120	30.77 ± 0.02 ^{hy}	38.03 ± 0.02 ^{bx}	19.62 ± 0.03 ^{bx}	12.68 ± 0.02 ^{bx}	
	135	31.46 ± 0.02 ^{iz}	36.89 ± 0.01 ^{ax}	18.96 ± 0.01 ^{ax}	12.19 ± 0.02 ^{ax}	
	30	0	25.29 ± 0.15 ^a	44.96 ± 0.06 ^g	23.78 ± 0.12 ^g	15.86 ± 0.13 ^f
		15	28.05 ± 0.12 ^{bcdy}	43.31 ± 0.08 ^{dey}	22.68 ± 0.08 ^{dy}	15.16 ± 0.03 ^{ey}
		30	28.07 ± 0.21 ^{edy}	43.26 ± 0.13 ^{dey}	23.04 ± 0.07 ^{fy}	14.86 ± 0.05 ^{aby}
45		28.23 ± 0.08 ^{dex}	43.09 ± 0.06 ^{hey}	22.91 ± 0.06 ^{ey}	14.82 ± 0.00 ^{ay}	
60		27.85 ± 0.06 ^{hx}	43.48 ± 0.10 ^{fy}	22.47 ± 0.08 ^{ey}	15.15 ± 0.01 ^{ey}	
75		27.95 ± 0.04 ^{hex}	43.42 ± 0.03 ^{efy}	22.45 ± 0.03 ^{ey}	15.11 ± 0.02 ^{dey}	
90		28.50 ± 0.12 ^{fx}	42.95 ± 0.12 ^{hz}	22.22 ± 0.06 ^{hz}	14.95 ± 0.04 ^{hey}	
105		28.07 ± 0.10 ^{cdl}	43.17 ± 0.15 ^{edy}	22.31 ± 0.07 ^{by}	15.04 ± 0.09 ^{edy}	
120		28.00 ± 0.08 ^{hex}	43.15 ± 0.07 ^{edy}	22.33 ± 0.06 ^{by}	14.98 ± 0.02 ^{ey}	
135	28.41 ± 0.03 ^{efy}	42.65 ± 0.01 ^{ay}	22.04 ± 0.01 ^{ay}	14.78 ± 0.01 ^{ay}		
300	0	25.29 ± 0.15 ^a	44.96 ± 0.06 ^d	23.78 ± 0.12 ^c	15.86 ± 0.13 ^e	
	15	27.77 ± 0.12 ^{hx}	43.64 ± 0.05 ^{cz}	22.86 ± 0.03 ^{cz}	15.27 ± 0.01 ^{dz}	
	30	27.68 ± 0.09 ^{bx}	43.49 ± 0.15 ^{aby}	23.11 ± 0.13 ^{dy}	14.98 ± 0.04 ^{abcez}	
	45	28.46 ± 0.26 ^{dx}	42.56 ± 0.50 ^{ay}	23.03 ± 0.24 ^{edy}	14.96 ± 0.15 ^{aby}	
	60	27.94 ± 0.15 ^{hex}	43.32 ± 0.16 ^{aby}	22.33 ± 0.14 ^{by}	15.12 ± 0.04 ^{ey}	
	75	28.08 ± 0.13 ^{cx}	43.37 ± 0.13 ^{aby}	22.42 ± 0.07 ^{by}	15.11 ± 0.05 ^{hey}	
	90	28.70 ± 0.05 ^{dx}	42.76 ± 0.04 ^{ay}	22.11 ± 0.03 ^{ay}	14.90 ± 0.03 ^{ay}	

续表 2

EQ 添加量/(mg/kg)	储存时间/d	含量/%			
		SFA	PUFA	EPA	DHA
	105	28.12 ± 0.31 ^c	43.26 ± 0.35 ^{aby}	22.38 ± 0.18 ^{by}	15.05 ± 0.14 ^{abcy}
	120	28.07 ± 0.08 ^{cx}	43.19 ± 0.08 ^{by}	22.36 ± 0.05 ^{by}	15.01 ± 0.03 ^{abcy}
	135	28.09 ± 0.02 ^{cx}	43.17 ± 0.04 ^{bz}	22.32 ± 0.03 ^{bz}	15.00 ± 0.01 ^{abcz}

注:对表中数据进行方差分析,得到储存时间、EQ 添加量及二者的交互作用对鱼油脂肪酸组成影响显著($P < 0.05$)。饱和脂肪酸(SFA)包括豆蔻酸(C14:0)、十五烷酸(C15:0)、软脂酸(C16:0)、十七烷酸(C17:0)、硬脂酸(C18:0)、花生酸(C20:0)、二十一烷酸(C21:0)、二十二烷酸(C22:0)、二十三烷酸(C23:0)、二十四烷酸(C24:0);多不饱和脂肪酸(PUFA)包括反亚油酸(C18:2 t)、亚油酸(C18:2 $n6$)、 γ -亚麻酸(C18:3 $n6$)、 α -亚麻酸(C18:3 $n3$)、花生二烯酸(C20:2)、顺-8,11,14-二十碳三烯酸(C20:3 $n6$)、花生四烯酸(C20:4 $n6$)、顺-11,14,17-二十碳三烯酸(C20:3 $n3$)、二十碳五烯酸(C20:5)、二十二碳二烯酸(C22:2)、二十二碳六烯酸(C22:6)。

鱼油中富含大量 PUFA,其主要功能物质是 EPA 和 DHA。由于 PUFA 是含有 2 个或 2 个以上碳碳双键的长链脂肪酸,因此鱼油在与氧气接触时极易发生氧化酸败,致使 PUFA 长链断裂、去饱和化形成 SFA,降低鱼油的营养价值^[13]。有研究^[14]表明,新鲜鱼油在 30℃ 条件下储存 66 d 后发现无抗氧化剂组 PUFA 含量下降明显而添加抗氧化剂组 PUFA 含量同样呈下降趋势但是变化相对缓慢,这表明高温、高湿、金属离子和缺乏抗氧化剂会加速氧化酸败的进行^[15]。由表 2 可知,不同储存时间和 EQ 添加量对鱼油脂肪酸组成均具有显著影响,且交互作用显著($P < 0.05$)。各 EQ 添加组鱼油中 SFA 含量均随储存时间的延长而显著上升($P < 0.05$),未添加 EQ 组上升幅度最为明显,相比之下 300 mg/kg 组 SFA 含量上升最慢且维持在较低水平。但是鱼油中 PUFA 尤其是 EPA 和 DHA 含量随储存时间延长均呈显著下降趋势,同样是未添加 EQ 组下降最为明显,相同时间内下降幅度最大($P < 0.05$)。脂肪酸组成的检测可以直观地表现出鱼油内部成分的变化,使判断其营养价值更为方便,但对仪器及试剂要求较高,虽在实际生产中具有较高的检测意义,但检测成本较高。

3 结论

(1) 良好的储存方式可以减缓鱼油的氧化酸败但不能使其停止。储存时间和 EQ 添加量对鱼油质量均有显著影响,其中适当添加抗氧化剂且短期储存更有利于保证鱼油的营养价值。综合来看,鱼油的储存时间在 90 d 以内添加 30 mg/kg EQ 即可,过多添加 EQ 可能会危害养殖动物。若长期保存(90~135 d),添加 300 mg/kg EQ 为最佳,但鱼油质量仍会随储存时间的延长而显著下降。

(2) 过氧化值、茴香胺值、TBARS、碘值、脂肪酸组成对鱼油品质变化有较好灵敏性和准确性,但 TBARS 和脂肪酸组成检测成本较高。综合考虑,建议将过氧化值、茴香胺值和碘值作为鱼油品质检测

中必需指标。

参考文献:

- [1] DAVID C S, ALBERT B B, CUTFIELD W S. Fishing for answers: is oxidation of fish oil supplements a problem? [J]. J Nutr Sci Vitaminol, 2015, 4(e36): 1-6.
- [2] TORFI M, AGH N, YAVARI V, et al. Partial or total replacement of dietary fish oil with alternative lipid sources in silvery-black porgy (*Sparidentex hasta*) [J]. Aquaculture, 2015, 451: 232-240.
- [3] THORISSON S, GUNSTONE F, HARDY R. The antioxidant properties of ethoxyquin and of some of its oxidation products in fish oil and meal [J]. J Am Oil Chem Soc, 1992, 69(8): 806-809.
- [4] WANG J, AI Q, MAI K, et al. Effects of dietary ethoxyquin on growth performance and body composition of large yellow croaker *Pseudosciaena crocea* [J]. Aquaculture, 2010, 306(1/4): 80-84.
- [5] DIBNER J J, ATWELL C A, KITCHELL M L, et al. Feeding of oxidized fats to broilers and swine: effects on enterocyte turnover, hepatocyte proliferation and the gut associated lymphoid tissue [J]. Animal Feed Sci Technol, 1996, 62(1): 1-13.
- [6] BAILEY C A, SRINIVASAN L J, MCGEACHIN R B. The effect of ethoxyquin on tissue peroxidation and immune status of single comb White Leghorn cockerels [J]. Poultry Sci, 1996, 75(9): 1109-1112.
- [7] KESTEMONT P, VANDELOISE E, MÉLARD C, et al. Growth and nutritional status of Eurasian perch *Perca fluviatilis* fed graded levels of dietary lipids with or without added ethoxyquin [J]. Aquaculture, 2001, 203(1/2): 85-99.
- [8] SARGENT J, BELL G, MCEVOY L, et al. Recent developments in the essential fatty acid nutrition of fish [J]. Aquaculture, 1999, 177(1/4): 191-199.
- [9] SULLIVAN J C, BUDGE S M. Monitoring fish oil volatiles to assess the quality of fish oil [J]. Lipid Technol, 2010, 22(10): 230-232.

(下转第 115 页)

根据表2中的实验结果做四因素的效应图, 见图5。

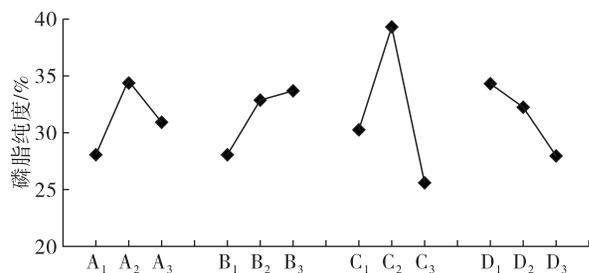


图5 因素效应图

由图5可知, 料液比1:6和1:8对应的虾头提取物中磷脂纯度的影响差别不大, 考虑到成本问题, 选择A₂B₂C₂D₁更适合工业生产, 即乙醇体积分数90%, 料液比1:6, 提取时间6h, 提取2次。

按以上最优提取工艺条件进行验证实验, 得到的虾头提取物的收率为8.50%, 磷脂纯度为45.81%, 优于表2中的最优结果, 证明了此最佳工艺的可行性。

3 结论

本实验主要研究了以乙醇溶液为提取液提取虾头中磷脂的最佳工艺条件。以磷脂纯度为指标, 通过单因素实验及正交实验, 筛选出最佳提取工艺条件为: 乙醇体积分数90%, 料液比1:6, 提取时间6h, 提取2次。在最佳提取工艺条件下, 虾头提取物中磷脂纯度为45.81%。

本工艺合理可行、过程简单, 只涉及乙醇一种有机溶剂, 污染少, 使加工虾的副产物得到高值化利用, 为提高海洋资源的利用价值提供参考, 且具有一定的经济和社会意义。

参考文献:

- [1] 姚凯, 薛芸, 李静, 等. 磷脂分析方法的研究进展[J]. 现代生物医学进展, 2014, 14(15): 2972-2975.
- [2] 王湘, 魏芳, 吕晰, 等. 磷脂分析方法与应用研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2015, 17(2): 141-150.

- [3] 路英军, 杨福明. 大豆磷脂的应用及展望[J]. 科技信息, 2007(18): 291, 424.
- [4] 吕名蕊, 吕名秀, 蔡春明, 等. 注射级大豆磷脂提取工艺的研究[J]. 中国油脂, 2010, 35(9): 59-62.
- [5] ALONZO F, VIRTUE P, NICOL S, et al. Lipids as trophic markers in Antarctic krill. II. Lipid composition of the body and digestive gland of *Euphausia superba* in controlled conditions[J]. Mar Ecol Prog Ser, 2005, 296: 65-79.
- [6] 吕晴, 隋晓, 刘坤, 等. 太平洋磷虾磷脂提取工艺研究及脂肪酸组成分析[J]. 食品工业科技, 2014, 35(15): 236-240.
- [7] 王琦, 薛长湖, 徐杰, 等. HPLC-ELSD法测定几种水产品卵及生殖腺中磷脂的组成[J]. 分析仪器, 2012(5): 18-22.
- [8] 郝颖, 汪之和. EPA、DHA的营养功能及其产品安全性分析[J]. 现代食品科技, 2006, 22(3): 180-183.
- [9] 赵静, 姜国良, 田丹. 常见海产动物磷脂研究进展[J]. 食品工业, 2011(10): 86-89.
- [10] 杨洋. 虾头的综合开发利用研究进展[J]. 齐鲁渔业, 2005, 22(1): 34-35.
- [11] CAO W H, ZHANG C H, HONG P Z, et al. Autolysis of shrimp head by gradual temperature and nutritional quality of the resulting hydrolysate[J]. LWT - Food Sci Technol, 2009, 42(1): 244-249.
- [12] GUERARD F, SUMAYA - MARTINEZ M T, LAROQUE D, et al. Optimization of free radical scavenging activity by response surface methodology in the hydrolysis of shrimp processing discards[J]. Process Biochem, 2007, 42(11): 1486-1491.
- [13] 边晶晶, 谢晶, 陈舜胜. 南美白对虾虾头中磷脂提取工艺的优化[J]. 食品科学, 2011, 32(24): 11-16.
- [14] 袁延强, 侯海荣, 王希敏, 等. 分光光度法测定鲑鱼生殖腺提取物中总磷脂[J]. 现代药物与临床, 2011, 26(1): 63-65.
- [15] 陈文娟, 陈丽娇. 大黄鱼鱼卵磷脂提取及磷脂成分分析[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2012, 41(4): 498-502.

(上接第84页)

- [10] GOKOGLU N, YERLIKAYA P, TOPUZ O K, et al. Effects of plant extracts on lipid oxidation in fish croquette during frozen storage [J]. Food Sci Biotechnol, 2012, 21(6): 1641-1645.
- [11] BORAN G, KARACAM H, BORAN M. Changes in the quality of fish oils due to storage temperature and time [J]. Food Chem, 2006, 98(4): 693-698.
- [12] NIELSEN N S, JACOBSEN C. Retardation of lipid oxidation in fish oil - enriched fish pâté - combination effects [J]. J Food Biochem, 2013, 2(1): 65-67.

- [13] REHMAN Z U, SALARIYA A M. Effect of synthetic antioxidants on storage stability of Khoa—a semi-solid concentrated milk product [J]. Food Chem, 2006, 96(1): 122-125.
- [14] WANG H, LIU F, YANG L, et al. Oxidative stability of fish oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during long-term storage [J]. Food Chem, 2011, 128(1): 93-99.
- [15] ZUTA P C, SIMPSON B K, ZHAO X, et al. The effect of α -TOH on the oxidation of mackerel oil [J]. Food Chem, 2007, 100(2): 800-807.