

物理法和化学法精制对酶解法沙丁鱼油品质的影响

魏文聪¹, 张雪冰¹, 陶宁萍^{1,2}

(1. 上海海洋大学 食品学院, 上海 201306; 2. 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306)

摘要:旨在为沙丁鱼油的提取与精制工艺提供理论依据,以酶解法制备粗沙丁鱼油,采用物理法(超临界 CO₂ 萃取)与化学法对其进行精制,比较精制前后沙丁鱼油的理化指标、脂肪酸组成及挥发性成分的变化,研究不同精制方法对沙丁鱼油品质的影响。结果表明:物理法和化学法精制均可去除粗鱼油中的色素和杂质,显著降低粗鱼油的酸值和过氧化值($p < 0.05$),与物理法精制鱼油相比,化学法精制鱼油色泽较浅,酸值和过氧化值较低;精制后,沙丁鱼油中饱和脂肪酸相对含量降低,不饱和脂肪酸相对含量升高;沙丁鱼油中共检测出 62 种挥发性物质,其中醛类 18 种,醇类、酮类和酯类各 5 种,烃类 25 种,杂环类 3 种,其他类 1 种;物理法精制对脱除鱼油中醛类等腥味物质效果较好。综上,两种精制方法都显著提高了沙丁鱼的油品质,化学法精制鱼油的理化指标较优,但工艺烦琐,且需经进一步脱臭处理。

关键词:沙丁鱼;鱼油;提取;精制;脂肪酸;挥发性成分

中图分类号:TS225.2;TS224.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2025)01-0009-08

Effect of physical and chemical refining on the quality of sardine oil prepared by enzymatic hydrolysis

WEI Wencong¹, ZHANG Xuebing¹, TAO Ningping^{1,2}

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Shanghai Engineering Research Center of Aquatic - Product Processing & Preservation, Shanghai 201306, China)

Abstract: In order to provide theoretical basis for the extraction and refining process of sardine oil, crude sardine oil was prepared by enzymatic hydrolysis, and it was refined by physical method (supercritical CO₂ extraction) and chemical method. The physicochemical characteristics, fatty acid composition and volatile components of sardine oil before and after refining were compared, and the effect of refining method on the quality of sardine oil was studied. The results showed that both the physical refining method and chemical refining method could remove the pigment and impurities, and significantly reduce the acid value and peroxide value of the crude fish oil ($p < 0.05$). Compared with the fish oil refined by physical method, the colour of the fish oil refined by chemical method was lighter, and the acid value and peroxide value were lower. After refining, the content of saturated fatty acids in fish oil decreased, while the content of unsaturated fatty acids increased. A total of 62 volatile components were detected in fish oils, including 18 aldehydes, 5 alcohols, 5 ketones, 5 esters, 25 hydrocarbons, 3 heterocyclic compounds and 1 other compounds. The physical refining method had a good effect on removing the fishy

substances such as aldehydes in fish oil. In conclusion, both refining methods can significantly improve the quality of sardine oil, the physicochemical characteristics of fish oil refined by chemical method is better, but it is complicated and requires further deodorization.

Key words: sardine; fish oil; extraction; refining; fatty acid; volatile components

收稿日期:2023-06-21;修回日期:2024-09-03

基金项目:国家重点研发计划“蓝色粮仓科技创新”项目资助(2020YFD0900905)

作者简介:魏文聪(1998),男,硕士研究生,研究方向为食品营养与品质评价(E-mail) wencong2021@yeah.net。

通信作者:陶宁萍,教授,博士生导师(E-mail) nptao@shou.edu.cn。

鱼油是多不饱和脂肪酸(PUFA)尤其是 $\omega-3$ PUFA的主要来源。流行病学和实验研究表明, $\omega-3$ PUFA可以促进大脑和视网膜发育,预防心血管疾病和癌症等疾病^[1]。鱼油中 $\omega-3$ PUFA主要包括二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA)。EPA和DHA不仅是人体健康必需的营养素^[2-3],且在体内可转化为有强效的代谢产物,如类二十烷酸^[4]、消退素和保护素^[5],起到抗炎和组织保护的作用。

沙丁鱼(*Sardina pilchardus*)具有生长快、繁殖能力强的特点,其油脂含量较高,且油脂中富含EPA和DHA,是优质鱼油生产原料。鱼油提取方法有压榨法、蒸煮法、淡碱水解法、有机溶剂提取法、酶解法等。酶解法是利用蛋白酶水解鱼肉中的蛋白质,将与蛋白质结合的脂肪释放出来进而提取鱼油的方法,其操作条件温和,可以提高原料的利用率;同时,酶解液中还含有蛋白质水解产物如多肽、氨基酸等,可进一步加工利用提高经济价值。然而酶解法提取的粗鱼油颜色较深、黏稠,带有浓厚的腥臭味,还含有杂质和不良化合物,例如游离脂肪酸、重金属和胆固醇,其品质不能完全符合食用要求,需进一步精制。

不同提取方法得到的粗鱼油中的杂质含量不同,因此需要根据提取工艺选择合适的精炼方法。鱼油精制工艺和鱼油品质的优劣需要根据鱼油的酸值、过氧化值等理化指标,以及脂肪酸组成和挥发性成分来综合判定。目前粗鱼油多通过化学法精制,少有物理法的对比介绍,因此本文以酶解法提取的粗沙丁鱼油为原料,利用物理法(超临界CO₂萃取)和化学法精制粗鱼油,分析比较了不同工艺精制的鱼油的理化指标、脂肪酸组成及挥发性成分的差异,以期对沙丁鱼油的提取和精制工艺提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

沙丁鱼加工副产物(沙丁鱼碎肉),由宁波佳必可食品有限公司提供。

硼酸、五水硫酸铜、氢氧化钠、硫酸钾、甲基红、酚酞、溴甲酚绿、石油醚(沸程30~60℃)、浓硫酸、碘化钾、淀粉、三氯甲烷、甲醇、乙醚、异丙醇、冰乙酸等均为分析纯,正己烷、三氯甲烷均为色谱纯,上海麦克林生物科技有限公司;复合蛋白酶(1.5 AU/g),诺维信生物技术有限公司;十九烷酸、十九烷酸甲酯、14%的三氟化硼-甲醇溶液、

37种脂肪酸甲酯混合标准品,上海安谱科学仪器有限公司。

1.1.2 仪器与设备

TRACE GC Ultra气相色谱仪,美国Thermo Fisher公司;Agilent 6890N-5975C气相色谱-质谱联用仪,安捷伦科技有限公司;BTX-300冻肉粉碎机,希恩机械设备有限公司;H1850台式高速离心机,湘仪离心机仪器有限公司;HWS-24电热恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司;Speed SFE-2超临界CO₂萃取设备,美国Applied Separations公司。

1.2 实验方法

1.2.1 沙丁鱼碎肉基本成分的测定

水分参照GB 5009.3-2016采用直接干燥法测定;粗蛋白质参照GB 5009.5-2016采用凯氏定氮法测定;粗脂肪参照GB 5009.6-2016采用索氏抽提法测定;灰分参照GB 5009.4-2016采用高温灼烧法测定。

1.2.2 粗鱼油的提取

取100g新鲜沙丁鱼碎肉→使用冻肉粉碎机粉碎→加水调节固液质量比1:4→加复合蛋白酶(样品质量的4%)→60℃恒温水浴酶解3h→90℃灭酶10min→10000 r/min离心20min→取上层粗鱼油。以粗鱼油的质量与样品中粗脂肪质量的比值计算粗鱼油提取率。

1.2.3 粗鱼油的精制

1.2.3.1 化学法精制

参考陈转霞等^[6]精制深海粗鱼油的方法并略作修改。称取一定量的粗鱼油,水浴加热至70℃并搅拌均匀,缓缓加入1%(以鱼油质量计,下同)体积分数80%的磷酸,搅拌均匀,70℃下加热1min,将样品离心(10000 r/min,10min)以除去胶质,然后向脱胶鱼油中加入4 mol/L的NaOH溶液(过量碱添加量1.5%),搅拌均匀后加热至70℃,保温30min。冷却后,10000 r/min离心10min除去沉淀。用约10%的去离子水(90~95℃)洗涤两次,得到脱酸鱼油。取脱酸鱼油加热至60℃,加入10%的中性活性白土,搅拌30min脱色,再离心(10000 r/min,10min)分离,得到化学法精制鱼油。

1.2.3.2 物理法精制

称取10g粗鱼油放入超临界CO₂萃取设备的萃取釜中,将系统密闭,检查装置气密性,设定萃取温度为40℃,开CO₂进气阀,开空气压缩机对体系进行加压(采用梯度升压至27.2 MPa),当压力、温度达到设定值时,开始计时并检测压力的变化,1h

后打开出口阀,得到物理法精制鱼油。

1.2.4 鱼油理化指标的测定

酸值参照 GB 5009. 229—2016 测定;过氧化值参照 GB 5009. 227—2016 测定;碘值参照 GB/T 5532—2008 测定。

1.2.5 鱼油脂肪酸组成的测定

按照 Zhang 等^[7]的方法采用三氟化硼-甲醇法对鱼油进行甲酯化,再采用气相色谱法分析脂肪酸组成。

1.2.6 鱼油挥发性成分的测定

采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定鱼油的挥发性成分。

顶空固相微萃取:准确称取 2.0 g 鱼油(精确到 0.000 1 g)于 15 mL 顶空瓶中,并将活化好的 75 μm Carboxen/PDMS 涂层的萃取头插入顶空瓶,于 55 $^{\circ}\text{C}$ 吸附 45 min,取出后插入气相色谱进样口,250 $^{\circ}\text{C}$ 解吸 5 min。

气相色谱条件:HP-5MS 弹性毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm);升温程序为初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 4 min,以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 90 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$,再以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min;不分流模式进样;载气(He)流速 1.0 mL/min。

质谱条件:离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$;电子能量 70 eV;灯丝发热电流 200 μA ;离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$;四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$;检测器电压 1.2 kV;质量扫描范围(m/z)30~350。

将各挥发性成分的质谱图与 NIST 2008 谱库进行比对,仅筛选正反匹配度均大于 800 的成分进行定性。采用峰面积归一化法确定各挥发性成分的相对含量^[8]。

1.2.7 鱼油中关键风味成分的确定

采用相对气味活度值(ROAV)法评价鱼油中的关键风味成分^[9],定义对样品总体风味贡献最大组分的 ROAV 为 100,其他气味成分的 ROAV 按下式计算。

$$V = 100 \times \frac{C_i}{C_{\max}} \times \frac{T_{\max}}{T_i} \quad (1)$$

式中: V 为相对气味活度值; C_i 为各挥发性成分的相对含量; C_{\max} 为对样品总体风味贡献最大组分的相对含量; T_{\max} 为对样品总体风味贡献最大组分的气味阈值; T_i 为各挥发性成分的气味阈值。

1.2.8 数据分析

所有实验均重复 3 次,结果以“平均值 \pm 标准偏差”表示。采用 SPSS19.0 软件,根据单因素方差

分析(One - Way ANOVA)对数据进行差异显著性比较分析, $p < 0.05$ 表示存在显著差异。

2 结果与分析

2.1 沙丁鱼碎肉的基本成分

沙丁鱼碎肉的基本成分见表 1。

表 1 沙丁鱼碎肉的基本成分(湿重)

水分	粗脂肪	粗蛋白质	灰分
63.71 \pm 0.49	20.23 \pm 0.80	13.22 \pm 0.52	2.19 \pm 0.21

由表 1 可知,沙丁鱼碎肉中粗脂肪含量比较高,为 20.23%,是提取鱼油的良好原料。以此为原料采用酶解法提取粗鱼油,粗鱼油提取率为 75.12%。

2.2 精制前后沙丁鱼油的理化指标

精制前后沙丁鱼油的理化指标见表 2,精制前后沙丁鱼油的外观见图 1。

表 2 精制前后沙丁鱼油的理化指标

项目	粗鱼油	精制鱼油	
		化学法	物理法
外观	黄色 微有混浊	青黄色 澄清透明	浅黄色 澄清透明
气味	鱼油特有的 鱼腥味	鱼油特有的 鱼腥味	鱼油特有的 鱼腥味
酸值(KOH)/(mg/g)	3.29 \pm 0.05 ^a	0.87 \pm 0.13 ^c	2.44 \pm 0.26 ^b
过氧化值/(mmol/kg)	2.78 \pm 0.31 ^a	0.52 \pm 0.12 ^c	1.92 \pm 0.01 ^b
碘值(I)/(g/100 g)	173.69 \pm 1.26 ^b	179.42 \pm 1.56 ^a	180.56 \pm 0.61 ^a

注:同行不同字母表示存在显著差异($p < 0.05$)。下同

Note: Different letters in the same line indicate significant differences ($p < 0.05$). The same below



图 1 精制前后沙丁鱼油的外观

Fig. 1 Appearance of sardine oil before and after refining

酸值通常与游离脂肪酸含量有关,过氧化值是广泛用于评价油脂氧化降解的指标。由表 2 可知,粗鱼油的酸值(KOH)和过氧化值分别为(3.29 \pm 0.05)mg/g、(2.78 \pm 0.31)mmol/kg,均可达到水产行业标准 SC/T 3502—2016《鱼油》中粗鱼油的一级

标准[酸值(KOH) ≤ 8.0 mg/g, 过氧化值 ≤ 6.0 mmol/kg], 明显低于朱建龙等^[10]测得的粗沙丁鱼油的酸值(KOH) (14.34 mg/g) 和过氧化值(10.00 mmol/kg), 这可能是原料之间的差异(种类、来源、收集季节、鱼的部位等)和粗鱼油加工工艺(原料预处理和提取技术/设备)不同所导致^[11]。采用酶解法提取粗鱼油, 加工条件温和, 粗鱼油酸值较低也表明酶解期间未引起鱼油明显水解。粗鱼油的碘值(I)高达(173.69 \pm 1.26) g/100 g, 表明粗鱼油不饱和度较高, 鱼油品质高。

由表2、图1可知, 两种精制方法均可明显除去粗鱼油中的色素和杂质, 使鱼油颜色变浅且澄清透明。化学法精制鱼油采用活性白土脱色, 色泽浅于物理法精制鱼油, 脱色效果更好。两种精制方法均可显著降低粗鱼油的酸值和过氧化值($p < 0.05$)。化学法和物理法精制鱼油的过氧化值分别为(0.52 \pm 0.12) mmol/kg 和(1.92 \pm 0.01) mmol/kg, 均可达到水产行业精制鱼油一级标准(≤ 2.5 mmol/kg)。物

理法精制鱼油的酸值(KOH)为(2.44 \pm 0.26) mg/g, 达到精制鱼油二级标准(≤ 3 mg/g); 而化学法精制鱼油的酸值(KOH)为(0.87 \pm 0.13) mg/g, 达到精制鱼油一级标准(≤ 1.0 mg/g); 物理法精制鱼油的酸值高于化学法精制鱼油的酸值可能是因为粗鱼油中胶质较多, 增加了CO₂相流动的阻力, 使得鱼油中的游离脂肪酸未完全去除。由于在精制过程中去除了杂质, 两种精制鱼油的碘值都有所提高, 均高于张蒙娜等^[12]制得的精制沙丁鱼油的(159.94 g/100 g)。两种精制方法中化学法精制鱼油的理化指标相对较好, 但需要对有机废料进行处理并且最终提取物中会残留微量试剂; 物理法精制鱼油以超临界CO₂作为溶剂, 可最大限度地减少有机溶剂的使用, 但其工业化生产成本较高。

2.3 精制前后沙丁鱼油的脂肪酸组成

精制前后沙丁鱼油的脂肪酸组成及相对含量如表3所示。

表3 精制前后沙丁鱼油的脂肪酸组成及相对含量

Table 3 Fatty acid composition and relative content of sardine oil before and after refining

脂肪酸	粗鱼油	精制鱼油		脂肪酸	粗鱼油	精制鱼油	
		化学法	物理法			化学法	物理法
C14:0	7.81 \pm 0.09 ^c	8.69 \pm 0.18 ^b	8.99 \pm 0.09 ^a	C20:2	3.12 \pm 0.06 ^c	3.95 \pm 0.03 ^b	4.47 \pm 0.08 ^a
C14:1	0.07 \pm 0.00 ^b	0.06 \pm 0.00 ^c	0.09 \pm 0.01 ^a	C22:0	0.05 \pm 0.00 ^a	0.07 \pm 0.01 ^a	-
C15:0	0.48 \pm 0.03 ^c	0.63 \pm 0.01 ^b	0.80 \pm 0.01 ^a	C20:3 ω -6	0.33 \pm 0.05 ^a	0.33 \pm 0.03 ^a	0.24 \pm 0.02 ^a
C16:0	22.99 \pm 0.15 ^a	20.59 \pm 0.20 ^c	21.78 \pm 0.18 ^b	C22:1	1.93 \pm 0.01 ^c	4.14 \pm 0.05 ^a	3.08 \pm 0.18 ^b
C16:1	8.16 \pm 0.50 ^a	6.56 \pm 0.01 ^b	7.70 \pm 0.16 ^a	C20:3 ω -3	0.08 \pm 0.00 ^a	0.10 \pm 0.02 ^a	-
C17:0	0.34 \pm 0.09 ^a	0.39 \pm 0.01 ^a	0.40 \pm 0.01 ^a	C23:0	0.60 \pm 0.01 ^b	0.70 \pm 0.01 ^a	0.63 \pm 0.03 ^b
C17:1	0.78 \pm 0.01 ^a	0.11 \pm 0.00 ^b	0.12 \pm 0.00 ^b	C22:2	1.10 \pm 0.02 ^b	1.24 \pm 0.02 ^a	1.14 \pm 0.05 ^a
C18:0	3.04 \pm 0.09 ^a	2.68 \pm 0.03 ^b	2.53 \pm 0.07 ^b	C24:0	0.10 \pm 0.00	-	-
C18:1	9.39 \pm 0.10 ^a	8.69 \pm 0.08 ^b	9.26 \pm 0.11 ^a	C20:5 ω -3	17.14 \pm 0.37 ^a	17.74 \pm 0.14 ^a	17.48 \pm 0.39 ^a
C18:2 ω -6	1.18 \pm 0.02 ^b	1.78 \pm 0.02 ^a	1.78 \pm 0.05 ^a	C24:1	0.68 \pm 0.01 ^b	0.90 \pm 0.01 ^a	0.47 \pm 0.10 ^c
C20:0	0.23 \pm 0.02 ^a	0.19 \pm 0.00 ^b	0.15 \pm 0.02 ^b	C22:6 ω -3	12.68 \pm 0.12 ^c	14.22 \pm 0.17 ^a	13.17 \pm 0.11 ^b
C18:3 ω -6	4.30 \pm 0.05 ^a	1.67 \pm 0.01 ^b	1.63 \pm 0.02 ^b	SFA	35.69 \pm 0.43 ^a	33.94 \pm 0.30 ^b	35.28 \pm 0.22 ^a
C20:1	2.38 \pm 0.05 ^a	3.49 \pm 0.05 ^a	2.80 \pm 0.66 ^a	MUFA	23.39 \pm 0.58 ^a	23.95 \pm 0.08 ^a	23.52 \pm 0.96 ^a
C18:3 ω -3	0.97 \pm 0.03 ^c	1.10 \pm 0.04 ^b	1.27 \pm 0.04 ^a	PUFA	40.90 \pm 0.61 ^b	42.13 \pm 0.35 ^a	41.18 \pm 0.49 ^a
C21:0	0.05 \pm 0.00	-	-				

注: - 表示未检出; SFA. 饱和脂肪酸; MUFA. 单不饱和脂肪酸。下同

Note: -. Not detected; SFA. Saturated fatty acid; MUFA. Monounsaturated fatty acid. The same below

由表3可知, 沙丁鱼油中共检测出26种脂肪酸, 其中包括10种饱和脂肪酸、7种单不饱和脂肪酸和9种多不饱和脂肪酸, 分布在C14~C24范围内, 精制后沙丁鱼油的脂肪酸组成及含量发生了明显的变化。棕榈酸(C16:0)是沙丁鱼油中含量最高的饱和脂肪酸, 粗鱼油、化学法和物理法精制鱼油中棕榈酸分别占饱和脂肪酸总量的64.41%、60.67%和61.73%。

精制后, 棕榈酸含量显著降低, 且化学法精制鱼油的棕榈酸含量显著低于物理法的。单不饱和脂肪酸中相对含量最高的为油酸(C18:1), 粗鱼油、化学法和物理法精制鱼油中油酸分别占单不饱和脂肪酸总量的40.15%、36.28%和39.37%。油酸能够有效降低心血管疾病、糖尿病和许多相关炎症的风险^[13-14], 化学法精制鱼油中油酸含量显著低于其他两种鱼油

($p < 0.05$)。多不饱和脂肪酸中 EPA 和 DHA 含量最高,粗鱼油、化学法和物理法精制鱼油中 EPA 和 DHA 总含量分别占多不饱和脂肪酸总量的 72.91%、75.86% 和 74.43%。粗鱼油的 $\omega-6$ PUFA 与 $\omega-3$ PUFA 比值为 0.19,精制后显著降低为 0.11。精制鱼油中 $\omega-6$ PUFA 与 $\omega-3$ PUFA 比值的降低表明其降低癌症风险的能力更强^[15-16]。

与粗鱼油相比,精制鱼油中饱和脂肪酸相对含

量有所降低,且化学法精制鱼油的饱和脂肪酸含量显著低于其余两种鱼油的;而不饱和脂肪酸相对含量有所升高,其中单不饱和脂肪酸间无显著变化,两种精制鱼油中多不饱和脂肪酸相对含量显著升高,但二者间无显著差异。

2.4 精制前后沙丁鱼油的挥发性成分

精制前后沙丁鱼油的挥发性成分组成与相对含量见表 4。

表 4 精制前后沙丁鱼油的挥发性成分组成与相对含量

Table 4 Volatile components composition and relative content of sardine oil before and after refining %

挥发性物质	粗鱼油	精制鱼油		挥发性物质	粗鱼油	精制鱼油	
		化学法	物理法			化学法	物理法
醛类				肉豆蔻酸乙酯	-	-	0.54 ± 0.02
丙烯醛	-	-	2.05 ± 0.06	邻苯二甲酸异丁酯	-	-	0.24 ± 0.04
(E)-2-丁烯醛	1.13 ± 0.06	1.59 ± 0.08	0.76 ± 0.02	合计	10.21 ± 1.97	-	12.46 ± 0.56
(E)-2-戊烯醛	2.23 ± 0.10	3.72 ± 0.46	-	烃类			
2-己烯醛	3.34 ± 0.75	8.11 ± 0.87	-	庚烷	0.92 ± 0.22	-	-
正庚醛	3.39 ± 1.65	1.79 ± 0.41	-	壬烷	2.58 ± 0.57	-	-
(E,E)-2,4-己二烯醛	1.62 ± 0.23	0.80 ± 0.04	0.33 ± 0.16	1,2,4-三甲基苯	-	-	0.33 ± 0.01
辛醛	4.29 ± 1.62	3.94 ± 0.50	-	(E)-2-十二烯-4-炔	-	-	4.39 ± 0.13
(E,E)-2,4-庚二烯醛	13.86 ± 0.31	15.60 ± 2.21	8.86 ± 0.08	7-亚丙基-双环[4.1.0]庚烷	4.32 ± 0.14	6.30 ± 0.98	2.56 ± 0.16
4-乙基-2-己醛	-	0.44 ± 0.08	-	十一烷	-	0.44 ± 0.05	-
苯乙醛	1.60 ± 0.15	-	-	十二烷	-	0.57 ± 0.09	1.12 ± 0.08
(E)-2-辛烯醛	1.91 ± 0.98	1.27 ± 0.05	-	十三烷	-	-	0.97 ± 0.03
(Z,Z)-3,6-壬二烯醛	-	0.77 ± 0.07	-	十四烷	0.27 ± 0.06	-	0.89 ± 0.01
壬醛	2.63 ± 1.17	3.12 ± 0.10	2.16 ± 0.25	2,6,10-三甲基-十四烷	0.17 ± 0.06	-	0.73 ± 0.40
(E,Z)-2,6-壬二烯醛	1.65 ± 0.10	5.03 ± 0.29	1.03 ± 0.09	十五烷	1.60 ± 0.38	4.20 ± 0.97	20.06 ± 0.14
(E)-2-壬烯醛	0.89 ± 0.35	2.25 ± 0.06	-	十六烷	0.09 ± 0.02	-	0.81 ± 0.47
癸醛	0.53 ± 0.17	0.80 ± 0.04	-	十七烷	0.20 ± 0.07	0.20 ± 0.05	1.40 ± 0.21
(E)-2-癸烯醛	-	0.40 ± 0.04	0.49 ± 0.02	2,6,10,14-四甲基十五烷	1.48 ± 0.62	1.60 ± 0.33	13.86 ± 0.92
十一醛	0.22 ± 0.02	0.43 ± 0.06	-	甲苯	0.67 ± 0.04	2.39 ± 0.18	-
合计	39.29 ± 7.00	50.07 ± 0.43	15.69 ± 0.07	2,4-二甲基-1,3-戊二烯	3.05 ± 1.01	1.49 ± 0.08	-
醇类				2,4-辛二烯	7.66 ± 1.07	3.55 ± 0.23	-
1-戊烯-3-醇	2.13 ± 0.25	-	0.81 ± 0.02	2,3-二甲基-1,4-己二烯	0.85 ± 0.15	0.38 ± 0.04	-
(Z)-2-戊烯-1-醇	1.07 ± 0.07	-	-	对二甲苯	0.66 ± 0.03	1.02 ± 0.14	-
1-辛烯-3-醇	1.20 ± 0.07	0.44 ± 0.04	0.52 ± 0.05	(3E,5Z)-辛-1,3,5-三烯	2.47 ± 0.02	1.63 ± 0.15	-
3,7,11-三甲基-1-十二烷醇	-	-	0.18 ± 0.01	(E,E,E)-2,4,6-辛三烯	0.65 ± 0.02	0.72 ± 0.03	-
2-甲基-1-十六醇	-	0.05 ± 0.02	-	2-甲基-1,4-己二烯	-	6.85 ± 0.43	-
合计	4.40 ± 0.25	0.49 ± 0.05	1.50 ± 0.05	3-甲基-1,4-庚二烯	-	7.29 ± 0.39	-
酮类				外-2,3-环氧降莰烷	-	1.13 ± 0.03	-
1-戊烯-3-酮	1.49 ± 0.18	-	0.92 ± 0.12	1,6,10-三甲基十六烷	-	0.27 ± 0.03	-
5-乙基-2(5H)-呋喃酮	-	-	2.31 ± 0.18	合计	27.63 ± 2.89	40.03 ± 1.22	47.14 ± 0.80
(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	-	-	1.53 ± 0.03	杂环类			
2,3-戊二酮	-	1.46 ± 0.37	-	四氢呋喃	5.41 ± 1.39	2.17 ± 1.19	4.54 ± 0.58
2-壬酮	-	5.19 ± 0.09	3.83 ± 0.17	2-乙基呋喃	7.97 ± 0.40	-	5.28 ± 0.39
合计	1.49 ± 0.18	6.65 ± 0.41	8.59 ± 0.26	顺式-2-(2-戊烯基)呋喃	2.75 ± 0.15	-	4.81 ± 0.05
酯类				合计	16.12 ± 1.94	2.17 ± 1.19	14.63 ± 0.13
硝酸乙酯	-	-	1.06 ± 0.02	其他类			
2-氧代-己酸甲酯	10.21 ± 1.97	-	9.54 ± 0.30	4-乙基苯酚	0.84 ± 0.23	-	-
月桂酸乙酯	-	-	1.08 ± 0.29	合计	0.84 ± 0.23	-	-

由表 4 可知,粗鱼油、化学法和物理法精制鱼油中共检测出 62 种挥发性物质,其中醛类 18 种,醇类、酮类和酯类各 5 种,烃类 25 种,杂环类 3 种,其他类 1 种,其中粗鱼油 39 种,化学法精制鱼油 38 种,物理法精制鱼油 33 种。精制后鱼油中挥发性化合物的组成和相对含量发生了明显变化且两种精制方法的效果差异较大。化学法精制鱼油的风味物质数量比物理法精制鱼油的多,说明物理法精制对鱼油挥发性成分影响更大。物理法精制鱼油中烃类化合物含量最高(47.14%),而化学法精制鱼油中醛类化合物含量最高(50.07%)。

醛类和烃类化合物是粗鱼油嗅感的主要物质^[17]。醛类化合物是反映鱼油氧化程度的重要指标,也是其不良风味的重要组成部分之一^[18]。醛类化合物一般具有较低的气味阈值,对鱼油风味贡献较大。粗鱼油、化学法和物理法精制鱼油中醛类物质种类分别为 14、16、7 种,相对含量分别为 39.29%、50.07% 和 15.69%,粗鱼油经过物理法精制后醛类化合物的数量和相对含量减少,主要是因为小分子的醛类等成分挥发性较好^[19],可随 CO₂ 流体被萃取分离,而化学法精制鱼油醛类化合物数量和相对含量增加,可能是因为在脱胶、脱酸过程中部分游离脂

肪酸氧化裂解生成醛,在工业化生产时可通过脱臭有效去除。张红燕等^[17]研究脱臭对金枪鱼油中挥发性风味物质的影响发现,脱臭可明显减弱鱼油的鱼腥味。粗鱼油、化学法和物理法精制鱼油中烃类化合物种类分别为 16、17、11 种,精制后鱼油中烃类化合物相对含量增高,但因其气味阈值较高,对鱼油整体风味影响不大。

醇类化合物主要是由多不饱和脂肪酸氧化产生的氢过氧化物进一步降解而形成^[20],粗鱼油中的醇类化合物相对含量为 4.40%,两种精制方法都使其相对含量降低,其中化学法可降至 0.49%。粗鱼油中酮类化合物只有 1-戊烯-3-酮,精制后酮类化合物数量和相对含量都有所增加,与物理法相比,化学法精制鱼油中酮类化合物相对含量较低。粗鱼油中酯类化合物相对含量为 10.21%,经物理法精制后其相对含量升高,但是经过化学法精制后鱼油中酯类化合物未检出。

2.5 精制前后沙丁鱼油的关键风味成分

挥发性成分对鱼油总体风味的贡献是由其相对含量和气味阈值共同决定^[21],对查询到气味阈值的挥发性成分,采用 ROAV 法对精制前后沙丁鱼油的关键风味成分进行分析,结果见表 5。

表 5 精制前后沙丁鱼油中挥发性物质的 ROAV 及其气味特征

Table 5 ROAV and odor characteristics of volatile compounds in sardine oil before and after refining

挥发性物质	气味描述	气味阈值 ^[22-23] / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	ROAV		
			粗鱼油	化学法精制鱼油	物理法精制鱼油
醛类					
(E)-2-丁烯醛	辛辣味	0.3	33.86	18.84	100
(E)-2-戊烯醛	-	1 500	0.01	0.01	
2-己烯醛	苦杏仁味	19.2	1.56	1.50	
正庚醛	油脂味,金属味	4.5	6.77	1.41	
(E,E)-2,4-己二烯醛	-	60	0.24	0.05	0.22
辛醛	柑橘味,油脂味	0.587	65.69	23.87	
(E,E)-2,4-庚二烯醛	油脂味,鱼腥味	15.4	8.09	3.60	22.71
(E)-2-辛烯醛	油脂味,坚果香	3	5.72	1.51	
壬醛	青草味,油脂味	1.1	21.49	10.08	77.51
(E,Z)-2,6-壬二烯醛	蜡味,青草味	0.8	18.54	22.36	50.82
(E)-2-壬烯醛	-	0.08	100	100	
癸醛	肥皂味	0.1	47.64	28.44	
(E)-2-癸烯醛	-	0.4		3.56	48.36
十一醛	柑橘味,肥皂味	5	0.40	0.31	
醇类					
1-戊烯-3-醇	焦味,肉香味	358.1	0.05		0.09
(Z)-2-戊烯-1-醇	青草味,塑料味	89.2	0.11		
1-辛烯-3-醇	鱼腥味,青草味	1.5	7.19	1.04	13.68
酮类					
1-戊烯-3-酮	-	1.3	10.30		27.94

续表 5

挥发性物质	气味描述	气味阈值 ^[22-23] / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	ROAV		
			粗鱼油	化学法精制鱼油	物理法精制鱼油
2,3-戊二酮	奶香味	5.13		1.01	
2-壬酮	水果香,甜香味	5.5		3.36	27.49
烃类					
壬烷	-	10 000	0.002		
十二烷	-	2 040		0.001	0.02
杂环类					
2-乙基呋喃	橡胶味,辛辣味	2.3	31.15		90.62

注: - 表示未查询到

Note: - . Not found

由表 5 可知,在粗鱼油和化学法精制鱼油中,(*E*)-2-壬烯醛的 ROAV 为 100,在物理法精制鱼油中,(*E*)-2-丁烯醛的 ROAV 为 100,对整体风味贡献最大。一般认为关键风味成分的 ROAV 大于 1,但 ROAV 在 0.1~1 的物质也对样品的整体风味有比较重要的影响,且 ROAV 越大,对整体风味贡献越大。粗鱼油的关键风味成分由(*E*)-2-壬烯醛、辛醛、癸醛、(*E*)-2-丁烯醛、2-乙基呋喃等 13 种物质组成;物理法精制鱼油的关键风味成分由(*E*)-2-丁烯醛、2-乙基呋喃、壬醛、(*E,Z*)-2,6-壬二烯醛、(*E*)-2-癸烯醛、1-戊烯-3-酮等 9 种物质组成;化学法精制鱼油的关键风味成分由(*E*)-2-壬烯醛、癸醛、辛醛、(*E,Z*)-2,6-壬二烯醛、(*E*)-2-丁烯醛、壬醛等 14 种物质组成:这些物质共同赋予了鱼油腥味、油脂味、青草味、蜡味、坚果香、水果香等。

醛类化合物是鱼油风味成分最主要的来源,(*E*)-2-丁烯醛、壬醛与(*E,Z*)-2,6-壬二烯醛在 3 种鱼油中均被检出且 ROAV 较高,对整体风味的贡献极大。其中:(*E*)-2-丁烯醛主要由亚麻酸氧化生成,呈现辛辣味;壬醛由油酸氧化生成,呈现青草味与油脂味;(*E,Z*)-2,6-壬二烯醛由亚油酸氧化生成,呈现蜡味与青草味^[24]。物理法精制鱼油关键风味成分中醛类物质数量明显减少,而化学法精制鱼油的主要醛类物质与粗鱼油相差不大,其原因可能是碳数为 3~10 的小分子醛具有更好的挥发性^[25],可在 CO₂ 流体中被萃取分离出来。

酮类化合物对鱼油整体风味成分的贡献也较大,有独特的清香和水果香^[26],1-戊烯-3-酮和 2-壬酮的气味阈值较小,1-戊烯-3-酮对粗鱼油和物理法精制鱼油整体风味影响较大,2-壬酮对两种精制鱼油整体风味影响较大。2,3-戊二酮呈现奶香味,对腥味物质有一定的增强作用^[27],化学

法精制鱼油中有 2,3-戊二酮产生,但在物理法精制鱼油中未检出。1-辛烯-3-醇的气味阈值较小,具有鱼腥味和青草味,对鱼油整体风味影响较大,其余醇类、烃类化合物的 ROAV 较小,对鱼油整体风味有辅助作用。

3 结 论

本研究对酶解法提取的沙丁鱼油进行物理法和化学法精制,考察精制前后沙丁鱼油的理化指标、脂肪酸组成以及挥发性风味成分。结果表明,两种精制方法都可明显除去粗鱼油中的杂质,使鱼油澄清透明,显著降低粗鱼油的酸值和过氧化值。化学法精制鱼油的色泽浅于物理法精制鱼油的。对照 SC/T 3502—2016《鱼油》,化学法和物理法精制鱼油的过氧化值分别为(0.52 ± 0.12) mmol/kg 和(1.92 ± 0.01) mmol/kg,达到精制鱼油一级标准。物理法精制鱼油的酸值(KOH)为(2.44 ± 0.26) mg/g,达到精制鱼油二级标准,而化学法精制鱼油的酸值(KOH)为(0.87 ± 0.13) mg/g,达到精制鱼油一级标准。精制后沙丁鱼油饱和脂肪酸相对含量下降,不饱和脂肪酸相对含量提高。

粗鱼油、化学法和物理法精制鱼油中共检出 62 种挥发性物质,其中醛类 18 种,醇类、酮类和酯类各 5 种,烃类 25 种,杂环类 3 种,其他类 1 种。醛类化合物是粗鱼油和化学法精制鱼油关键风味成分最主要的来源;物理法精制鱼油的主体风味成分为醛类物质和 2-乙基呋喃。与粗鱼油相比,物理法精制鱼油中关键风味成分数量减少,尤其是醛类。物理法精制对于鱼腥味物质脱除效果较好,但对游离脂肪酸的去除能力相对较低;化学法精制更有利于鱼油整体品质的提升,但精制后鱼油醛类物质增多,可进一步经脱臭处理以降低醛类物质含量。

参考文献:

[1] 杨敏,魏冰,孟橘,等. ω -3 多不饱和脂肪酸的来源及

- 生理功能研究进展[J]. 中国油脂, 2019, 44(10): 110-115.
- [2] FÉLIX - SORIANO E, MARTÍNEZ - GAYO A, COBO M J, et al. Effects of DHA - rich *n* - 3 fatty acid supplementation and/or resistance training on body composition and cardiometabolic biomarkers in overweight and obese post - menopausal women [J/OL]. *Nutrients*, 2021, 13(7): 2465 [2023 - 06 - 21]. <https://doi.org/10.3390/nu13072465>.
- [3] MENG F, QIU J, CHEN H, et al. Dietary supplementation with *n* - 3 polyunsaturated fatty acid - enriched fish oil promotes wound healing after ultraviolet B - induced sunburn in mice[J]. *Food Sci Nutr*, 2021, 9(7): 3693 - 3700.
- [4] 崔静. 二十碳五烯酸来源类二十烷酸与巨噬细胞极化相互作用的研究[D]. 江苏 无锡:江南大学,2022.
- [5] 袁红梅,万敬员,张力. 促炎症消退新介质:消退素与保护素[J]. *生命科学*, 2012, 24(1): 54 - 57.
- [6] 陈转霞,陶宁萍. 深海粗鱼油的精炼工艺研究[J]. *中国油脂*, 2018, 43(2): 5 - 9.
- [7] ZHANG J, TAO N, WANG M, et al. Characterization of phospholipids from Pacific saury (*Cololabis saira*) viscera and their neuroprotective activity[J]. *Food Biosci*, 2018, 24: 120 - 126.
- [8] 王霞,黄健,侯云丹,等. 电子鼻结合气相色谱 - 质谱联用技术分析黄鳍金枪鱼肉的挥发性成分[J]. *食品科学*, 2012, 33(12): 268 - 272.
- [9] 刘登勇,周光宏,徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法:“ROAV”法[J]. *食品科学*, 2008, 29(7): 370 - 374.
- [10] 朱建龙,薛静,宋恭帅,等. 4种粗鱼油的品质分析比较[J]. *中国油脂*, 2016, 41(8): 92 - 95.
- [11] CHAKRABORTY K, JOSEPH D. Production and characterization of refined oils obtained from Indian oil sardine (*Sardinella longiceps*) [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(3): 998 - 1009.
- [12] 张蒙娜,宋恭帅,彭茜,等. 精制沙丁鱼油品质及挥发性风味成分分析[J]. *中国油脂*, 2018, 43(4): 48 - 52.
- [13] 邹盈,李彦坡,戴志远,等. 三种金枪鱼营养成分分析与评价[J]. *农产品加工*, 2018(5): 43 - 47.
- [14] KIEN C L, BUNN J Y, POYNTER M E, et al. A lipidomics analysis of the relationship between dietary fatty acid composition and insulin sensitivity in young adults [J]. *Diabetes*, 2013, 62(4): 1054 - 1063.
- [15] SIMOPOULOS A P. The *omega* - 6/*omega* - 3 fatty acid ratio in neurodevelopment [J]. *Hellenic J Nutr Diet*, 2010,17(5):274 - 275.
- [16] SIMOPOULOS A P. The traditional diet of Greece and cancer[J]. *Eur J Cancer Prev*, 2004, 13(3): 219 - 230.
- [17] 张红燕,李晔,袁贝,等. 金枪鱼油脱臭过程中脂肪酸含量和挥发性风味成分解析[J]. *食品科学*, 2016, 37(20): 57 - 62.
- [18] ZHAO L M, WU W, TAO N P, et al. Characterization of important odorants in four steamed *Coilia ectenes* from China by gas chromatography - mass spectrometry - olfactometry[J]. *Fish Sci*, 2015, 81(5): 947 - 957.
- [19] MIYASHITA K, KANDA K, TAKAGI T. A simple and quick determination of aldehydes in autoxidized vegetable and fish oils[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1991, 68(10): 748 - 751.
- [20] GIRI A, OSAKO K, OHSHIMA T. Identification and characterisation of headspace volatiles of fish miso, a Japanese fish meat based fermented paste, with special emphasis on effect of fish species and meat washing[J]. *Food Chem*, 2010, 120(2): 621 - 631.
- [21] 叶婧,翁丽萍,卢春霞,等. 小网箱养殖大黄鱼挥发性风味物质检测与分析[J]. *食品研究与开发*, 2012, 33(4): 147 - 151.
- [22] 范海默特. 化合物香味阈值汇编[M]. 北京:科学出版社, 2015.
- [23] XU X R, YU M G, RAZA J, et al. Study of the mechanism of flavor compounds formed via taste - active peptides in bovine bone protein extract [J/OL]. *LWT - Food Sci Technol*, 2021, 137(1):110371 [2023 - 06 - 21]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110371>.
- [24] SHAHIDI F, ABAD A. Lipid - derived flavours and off - flavours in food [M]//Encyclopedia of food chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2019: 182 - 192.
- [25] MIYASHITA K, KANDA K, TAKAGI T. A simple and quick determination of aldehydes in autoxidized vegetable and fish oils[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1991, 68(10): 748 - 751.
- [26] 宋恭帅,彭茜,张蒙娜,等. 5种脱色剂对粗鱼油挥发性风味物质及脂肪酸组成的影响[J]. *食品科学*, 2018, 39(18): 35 - 41.
- [27] 王琳,赵玲,刘淇,等. GC - MS与电子舌联合分析干制方式对秋刀鱼风味的影响[J]. *渔业科学进展*, 2024, 45(3):268 - 277.