

抗氧化剂浸泡前处理对冻藏期大黄鱼 脂质氧化的影响

赵腾飞¹, 应晓国^{1*}, 邓尚贵¹, 马路凯^{2,3*}, 刘国琴⁴

(1. 浙江海洋大学食品与药学院, 舟山 316022; 2. 仲恺农业工程学院轻工食品学院, 广州 510225;
3. 广东省岭南特色食品科学与技术重点实验室, 广州 510145;
4. 华南理工大学轻工食品学院, 广州 510641)

摘 要: **目的** 研究抗氧化剂浸泡前处理对冻藏期大黄鱼脂质氧化的影响。**方法** 以不同时期大黄鱼为原料, 添加 0.06% 维生素 E (vitamin E, VE)、0.06% 海藻糖 (trehalose, TRE) 和 0%、0.02%、0.04%、0.06%、0.08% 的复配抗氧化剂 (维生素 E: 海藻糖=1:1, *V:T*), VE 为阳性对照, 测定并评价大黄鱼油理化性质、色差、丙二醛、抗氧化活性。**结果** 抗氧化剂对不同贮藏期鱼油氧化性影响较大, 其中复配抗氧化效果优于 VE 或 TRE 氧化性, 贮藏期 120 d 鱼油在 0.06% 复配抗氧化剂中酸价值为 (1.99±0.09) mg/g, 过氧化值为 (22.47±0.47) meq/kg, 丙二醛含量值为 (0.49±0.04) mmol/mL。添加 0.06% 复配抗氧化剂能降低鱼油抗氧化性, 减少鱼油氧化变质。7 种不同比例抗氧化剂效果依次为: 0.06% 复配抗氧化剂>0.08% 复配抗氧化剂>0.06% VE>0.04% 复配抗氧化剂>0.02% 复配抗氧化剂>0.06% TRE>0% 复配抗氧化剂。**结论** 总体而言, 0.06% 复配抗氧化剂的抗氧化性相对更优, 有良好抑制活性作用。因此, 从鱼油营养价值、功能食品开发角度考虑, 以 0.06% 复配抗氧化剂可达到良好效果, 为冻藏期大黄鱼脂质氧化提供了新型研究策略。

关键词: 抗氧化剂; 大黄鱼脂质; 维生素 E; 海藻糖

Effects of pretreatment with antioxidants on lipid oxidation of large yellow croaker during frozen storage

ZHAO Teng-Fei¹, YING Xiao-Guo^{1*}, DENG Shang-Gui¹,
MA Lu-Kai^{2,3*}, LIU Guo-Qin⁴

(1. College of Food Science and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China; 2. College of Light

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1602101)、国家自然科学基金项目 (32001622、32072291)、浙江省重点研发计划项目 (2019C02075)、广东省重点研发项目 (2019B020212001)、广东省区域联合基金青年基金项目 (2019A1515110823)、广州市科技特派员项目 (GZKTP201937)、广东省普通高校青年创新人才项目 (KA2001957)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program (2018YFC1602101), the National Natural Science Foundation of China (32001622, 32072291), the Zhejiang Province Key Research and Development Program (2019C02075), the Guangdong Province Key Research and Development Project (2019B020212001), the Guangdong Provincial Joint Fund Youth Fund Project (2019A1515110823), the Guangzhou Science and Technology Special Commissioner Project (GZKTP201937), and the Guangdong Provincial Young Innovative Talents Project (KA2001957)

*通信作者: 应晓国, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: yingxiaoguo@zjou.edu.cn

马路凯, 博士, 副教授, 主要研究方向为油脂安全与营养。E-mail: m1991lk@163.com

*Corresponding author: YING Xiao-Guo, Ph.D, Associate Professor, College of Food Science and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China. E-mail: yingxiaoguo@zjou.edu.cn

MA Lu-Kai, Ph.D, Associate Professor, College of Light Industry and Food, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China. E-mail: m1991lk@163.com

Industry and Food, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Specialty Food Science and Technology in Lingnan, Guangzhou 510145, China; 4. School of Food Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

ABSTRACT: Objective To study the effects of antioxidant pretreatment on lipid oxidation of large yellow croaker during frozen storage. **Methods** Using large yellow croaker in different periods as raw materials, adding 0.06% vitamin E (VE), 0.06% trehalose (TRE) and 0%, 0.02%, 0.04%, 0.06%, 0.08% compound antioxidants (vitamin E: trehalose=1:1, *V:V*), VE was the positive control, and the physicochemical properties, color difference, malondialdehyde, and antioxidant activity of large yellow croaker oil were determined and evaluated. **Results** Antioxidants had a great effect on the oxidation of fish oil in different storage periods. The compound antioxidant effect was better than that of VE or TRE. After 120 days of storage, the acid value of fish oil in 0.06% compound antioxidant was (1.99±0.09) mg/g, the peroxide value was (22.47±0.47) meq/kg, and the content of malondialdehyde was (0.49±0.04) mmol/mL. Adding 0.06% compound antioxidant can reduce the antioxidant activity of fish oil and reduce the oxidative deterioration of fish oil. The effects of 7 kinds of different proportions of antioxidants were as follows: 0.06% compound antioxidant > 0.08% compound antioxidant > 0.06% VE > 0.04% compound antioxidant > 0.02% compound antioxidant > 0.06% TRE > 0% compound antioxidant. **Conclusion** In general, the antioxidant activity of 0.06% compound antioxidant is relatively better and has good inhibitory activity. Therefore, considering the nutritional value of fish oil and the development of functional food, 0.06% compound antioxidant can achieve good results, which provides a new research strategy for lipid oxidation of large yellow croaker during frozen storage.

KEY WORDS: antioxidant; large yellow croaker fish lipid; vitamin E; trehalose

0 引言

当下处在大健康时代,公众对健康生活的高度关注,追求高营养价值的食物成为热点话题。大黄鱼油因具有天然保健价值,受到消费者喜爱。但鱼油在贮藏期间易脂质氧化,进而降低鱼油营养价值^[1]。大黄鱼油含多不饱和脂肪酸,在贮藏和销售过程中氧化酸败现象时常发生,致其风味劣变、保健价值降低,甚至危害人体健康^[2]。油脂之所以会脂质氧化,推测可能是油脂暴露于空气中,受温度、空气、光线等环境因素影响,在氧化过程中产生不良风味,如哈喇味、刺鼻的面包味,为了延缓油脂氧化,添加适宜的天然抗氧化剂具有重要作用。

天然抗氧化剂具有安全、天然无毒、无副作用等特点。目前许多天然抗氧化剂普遍添加于食品中,为食品保鲜、增色等起到关键作用^[3-4]。海藻糖(trehalose, TRE)是由2个葡萄糖分子组成一个非还原性双糖,它可以在高温、高寒等恶劣环境条件下对细胞起保护作用。TRE具有低吸湿特性,延长保质期等优点,可应用于鱼肉、虾肉的蛋白保护。维生素E(vitamin E, VE)作为脂溶性维生素之一,在食品中作为抗氧化剂,改善脂质代谢、延缓衰老,对机体起到抗氧化保护作用。目前国内外主要研究其他水产(如:甲鱼、带鱼等鱼糜制品)品质抗氧化剂^[5-6]。熊泽语等^[7]通过添加海藻糖复配剂观察鱼糜抗冻保水效果。宋恭帅等^[8]添加不

同浓度的天然抗氧化剂[茶多酚、迷迭香],检测各项理化指标表明抑制甲鱼油腐败变质能够有效减缓鱼油的氧化速率。RATHOD等^[9]论述水产品中添加天然抗氧化剂,在延缓脂质氧化、延缓腐败、延长水产品保质期方面发挥重要作用。

目前抑制鱼油氧化方法较多,通过油脂过氧化值及游离脂肪酸的含量为指标可以监控油脂质量^[10],而用抗氧化剂浸泡前处理大黄鱼,来探究油脂抗氧化性的研究鲜见报道。因此,本研究调配不同浓度VE、TRE,测定理化指标筛选最优复配方案,以期鱼油氧化稳定性及在精加工中危害物的控制提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

夏季养殖大黄鱼(长度:19.40~24.00 cm,重量:270.50~320.70 g),购自浙江舟山新城大洋世家渔业有限公司,大黄鱼置于装有冰块超低温箱,0.5 h内运回实验室,放置-18℃储藏。

乙醇、石油醚、硫代硫酸钠、无水碳酸钠、乙酸、异辛烷、正己烷、三氯甲烷、无水硫酸钠、正庚烷、碘化钾、对甲氧基苯胺、酚酞指示剂、氢氧化钾、四氢呋喃、氧化铝(分析纯)、TRE(食用级,纯度>90%)(国药集团化学试剂有限公司);VE(90.69%,为食品级添加剂,丰益生物科技

江苏有限公司); 丙二醛(malonaldehyde, MDA)、羟自由基、总抗氧化测试盒(南京建成生物工程研究所); 氮气(浙江舟山鸭蛋山先锋气体有限公司)。

1.2 仪器与设备

MDF-U53V 型冰箱(日本 Sanyo 公司); CF-16RN 高速冷冻多用途离心机(日本日立公司); FJ200-S 数显高速均质机(湖南力辰仪器科技有限公司); AR224-CN 电子天平[奥豪斯仪器(上海)有限公司]; UV-2600 紫外-可见分光光度计[尤尼柯(上海)仪器有限公司]; Soxtec FOSS 脂肪提取器(福斯分析有限公司); RE-2000A 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂); HC-0520 循环泵(杭州惠创仪器设备有限公司); Vortex QL-861 漩涡振荡器(海门市其林贝尔仪器有限公司); HHS-21-4 电热恒温水浴锅(上海博迅实业有限公司医疗设备); SM800 酶标仪(上海永创医疗器械有限公司); DSC-200F3 差示扫描量热仪(德国耐驰仪器公司); CM-5 色度计(日本柯尼卡美能达); JJ-2 型组织捣碎匀浆机(湖南力辰仪器科技有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 添加不同抗氧化剂

选用不同抗氧化剂 TRE(浓度配制 0.06%)、VE(浓度配制 0.06%)、TRE 和 VE 按 1:1(V/V)比例复配(复配抗氧化剂浓度为 0%、0.02%、0.04%、0.06%、0.08%)分别添加至预先备用蒸馏水中, 搅拌均匀, 使大黄鱼充分浸泡, 放置 -18 °C 贮藏 0、5、10、20、30、40、60、90、120 d。

1.3.2 实验原料处理

不同贮藏期大黄鱼→去除内脏(采用)→取腹部鱼肉→匀浆机搅拌→鱼糜量取

操作要点: 将预先浸泡处理不同时期大黄鱼放置室温下自然解冻(2 h), 去除大黄鱼内脏, 组织捣碎(5000 r/min 匀浆 2 min), 制成鱼糜, 称取鱼糜(10.00 g)进行脂肪提取(萃取温度 70 °C, 浸泡抽提 120 min, 回收 35 min, 冷却 30 min), 于 30 °C 110 r/min 旋转蒸发 5 min 纯化鱼油。

1.4 指标测定

1.4.1 油脂提取

参考 GB 5009.6—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》, 称取 8.00 g 鱼肉研磨置于滤纸中, 采用索氏抽提法提取油脂。

1.4.2 大黄鱼油基本理化指标测定

酸价、过氧化值、茴香胺值均参照文献[11]进行测定; 共轭二烯值测定参考文献方法[12]并略做修改, 称取油样(0.010~0.020 g)于小烧杯中, 用 5 mL 异辛烷溶解, 定容至 50 mL, 波长 232 nm 处测定吸光度, 异辛烷为调零组。

1.4.3 大黄鱼油色差测定

参照朱建龙等^[13]方法略有修改: 用色度计测定大黄鱼油颜色, 得到鱼油色差值 L^* [黑(0)至白(100)]、 a^* [绿(-)至

红(+)]、 b^* [蓝(-)至黄(+)]参数。

1.4.4 大黄鱼油中 MDA 含量检测

根据参考文献[14]略有修改, 丙二醛含量按照试剂盒说明测定, 硫代巴比妥酸(thiobarbituric acid, TBA)与 MDA 反应测定不同时期鱼油 MDA 含量, 波长 532 nm 处测吸光度值。

1.4.5 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基清除能力测定

将添加不同浓度抗氧化剂提取大黄鱼油、无水乙醇和 0.02% 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1, 1-diphenyl-2-trinitrophenylhydrazine, DPPH)乙醇溶液混合, 按照 1:4:1(V/V/V)混合均匀, 室温下避光放置 60 min, 4000 r/min 离心 10 min (4 °C)。取上清液于 517 nm 处测吸光度值($A_{\text{样品}}$), 以蒸馏水做对照。样品对 DPPH 自由基清除率按照公式(1)计算^[15]:

$$\text{DPPH 自由基清除率}/\% = \frac{A_{\text{对照}}(A_{\text{样品}} - A_{\text{样品空白}})}{A_{\text{对照}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $A_{\text{对照}}$ 用等体积无水乙醇代替样品, $A_{\text{样品空白}}$ 用等体积无水乙醇代替 0.02% mL DPPH 乙醇溶液。

1.4.6 羟自由基清除能力测定

羟自由基清除能力根据文献[16]并做适当修改, 于 37 °C 水浴加热 20 min, 双蒸水调零, 波长 550 nm 处测定吸光度。

1.4.7 总抗氧化能力测定

不同冷冻贮藏期后鱼体中鱼油的总抗氧化能力使用试剂盒测定, 结果以 U/μg 表示。

1.4.8 大黄鱼油热变性温度测定

差示扫描量热仪(differential scanning calorimetry, DSC)测定大黄鱼油热变性温度, 准确称取 10.00 mg 大黄鱼油放入坩埚中, 以空坩埚作为参比。样品经过设置参数, 起始温度为 20 °C, 升温速率为 20 °C/min, 终止温度 210 °C, 专用软件分析大黄鱼油 DSC 曲线吸热峰所对应峰值温度。

1.5 数据处理

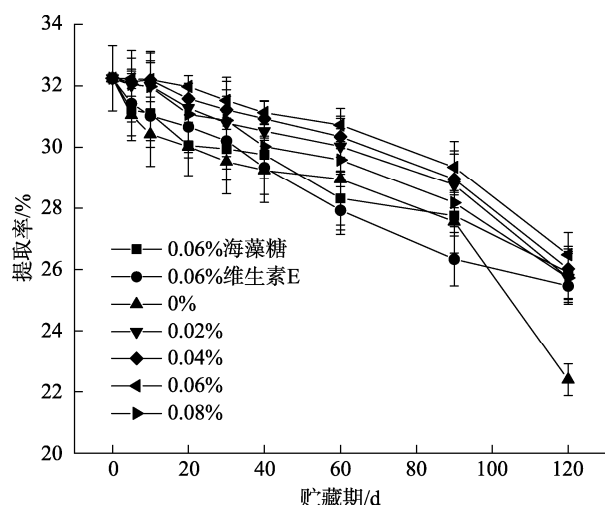
所有实验均平行测定 3 次, 采用 Origin 2019 软件作图, 数据以“平均值±标准偏差”表示, SPSS 24.0 软件 Duncan 分析数据, 多重比较得出差异显著性分析结果($P < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 复配抗氧化剂对鱼油提取率影响

不同比例复配的抗氧化剂的抗氧化性具有差异性, 如图 1 所示。添加抗氧化剂的鱼油提取率与未添加抗氧化剂的提取率相比, 鱼油提取率有较大上升, 且 0.06% 复配抗氧化剂比例的提油率最高, 储藏 40 d 后, 0.06% 复配抗氧化剂处理组的提油率可以达到(31.57±0.24)%, 0.02% 复配抗氧化剂处理组的提油率为(30.98±0.19)%, 而未添加抗氧化

剂的大黄鱼提油率仅为 $(29.65\pm 0.31)\%$,提油率数据表明添加抗氧化剂能抑制鱼油氧化变质,与骆婷^[17]报道的结果相似。添加复配抗氧化剂的鱼油提取率高于其他单一抗氧化剂,可能是大黄鱼在贮藏期间,维生素E和海藻糖的抗氧化性相互补充,抗氧化性相比单一组分更强,减少鱼体内脂肪氧化。因此,本研究选择复配抗氧化剂的添加比例为0.06%。



注: 0%~0.08%为不同浓度复配抗氧化剂,下同。

图1 复配抗氧化剂对鱼油提取率的影响($n=3$)

Fig.1 Effects of compound antioxidants on the extraction rates of fish oil ($n=3$)

2.2 复配抗氧化剂对鱼油理化品质影响

酸价(acid value, AV)和过氧化值(peroxide value, POV)反映鱼油氧化程度,AV值与鱼油含游离脂肪酸量相关。AV值越大,氧化程度越高。而过氧化值也是检验油脂品质的指标之一。图2A可以看出不同浓度复配抗氧化剂(0.02%~0.08%)均能降低鱼油AV值,对鱼油品质起到调控作用。添加0.06%复配抗氧化剂后,储藏20 d鱼油AV值为 (0.65 ± 0.12) mg/g,60 d鱼油AV值为 (1.35 ± 0.26) mg/g,而0.06%维生素E抗氧化剂组在20 d的AV值为 (0.89 ± 0.09) mg/g,60 d鱼油AV值为 (2.05 ± 0.04) mg/g,经结果分析,复配抗氧化剂组的抗氧化能力高于单一抗氧化剂组。储藏120 d,0.06%的复配抗氧化剂组鱼油AV值仅为 (1.99 ± 0.09) mg/g,而对照组大黄鱼鱼油AV值为 (3.94 ± 0.31) mg/g,由此可以得出复配抗氧化剂能明显改善鱼油酸价^[18]。当添加0.08%复配抗氧化剂,对鱼油的抗氧化作用相对减弱,这可能与抗氧化剂本身所含有效成分含量有关,或者与有效成分吸收自由基能力相关^[19-20]。

当贮藏期延长,油脂极易受温度变化导致氧化酯键断裂,产生大量游离脂肪酸,导致AV值升高,而加入氧化剂能抑制酯键断裂。由图2B~D可以看出,加入0.06%复配抗

氧化剂效果最优。在POV指标中,储藏120 d时0.06%复配抗氧化剂大黄鱼油POV为 (22.47 ± 0.47) meq/kg,而0.06%维生素E抗氧化剂为 (32.58 ± 0.62) meq/kg,数据证明储藏120 d,添加0.06%的复配抗氧化剂与0.06%维生素E抗氧化剂相比可降低 (10.11 ± 1.01) 。所以添加0.06%复配抗氧化剂可以使鱼油营养成分得到保护,减缓氧化速率。从图C可以看出大黄鱼鱼油的茴香胺值在数值分析中,储藏60 d,添加0.06%维生素E抗氧化剂与0.06%复配抗氧化剂相比,其茴香胺值相差 (0.09 ± 0.01) ,变化幅度较小,这可能是由于大黄鱼油处于氧化诱导阶段,产生醛类(α 、 β -不饱和醛)含量低,对于整体品质稳定性较好^[21-22]。相比之下,不添加抗氧化剂的处理组,储藏120 d后鱼油的共轭二烯值为 40.12 ± 0.30 ,而添加0.06%复配抗氧化剂组的共轭二烯值为 27.16 ± 0.13 ,证明复配抗氧化剂可以降低鱼油氧化变质程度,有效减缓脂质氧化^[23]。由此,从图2D得出复配抗氧化剂的抑制效果从高到低浓度依次为0.06%>0.08%>0.04%>0.02%>0%。综合图2可推断出,大黄鱼油贮藏0~30 d时其抗氧化指标在数值分析中变化幅度小,当贮藏40 d后,大黄鱼油脂质氧化速率逐渐增大。实验数据表明,添加0.06%复配抗氧化剂有效抑制鱼油的氧化,降低鱼油营养物质缺失,减少无益物质成分产生。

2.3 复配抗氧化剂对鱼油色差影响

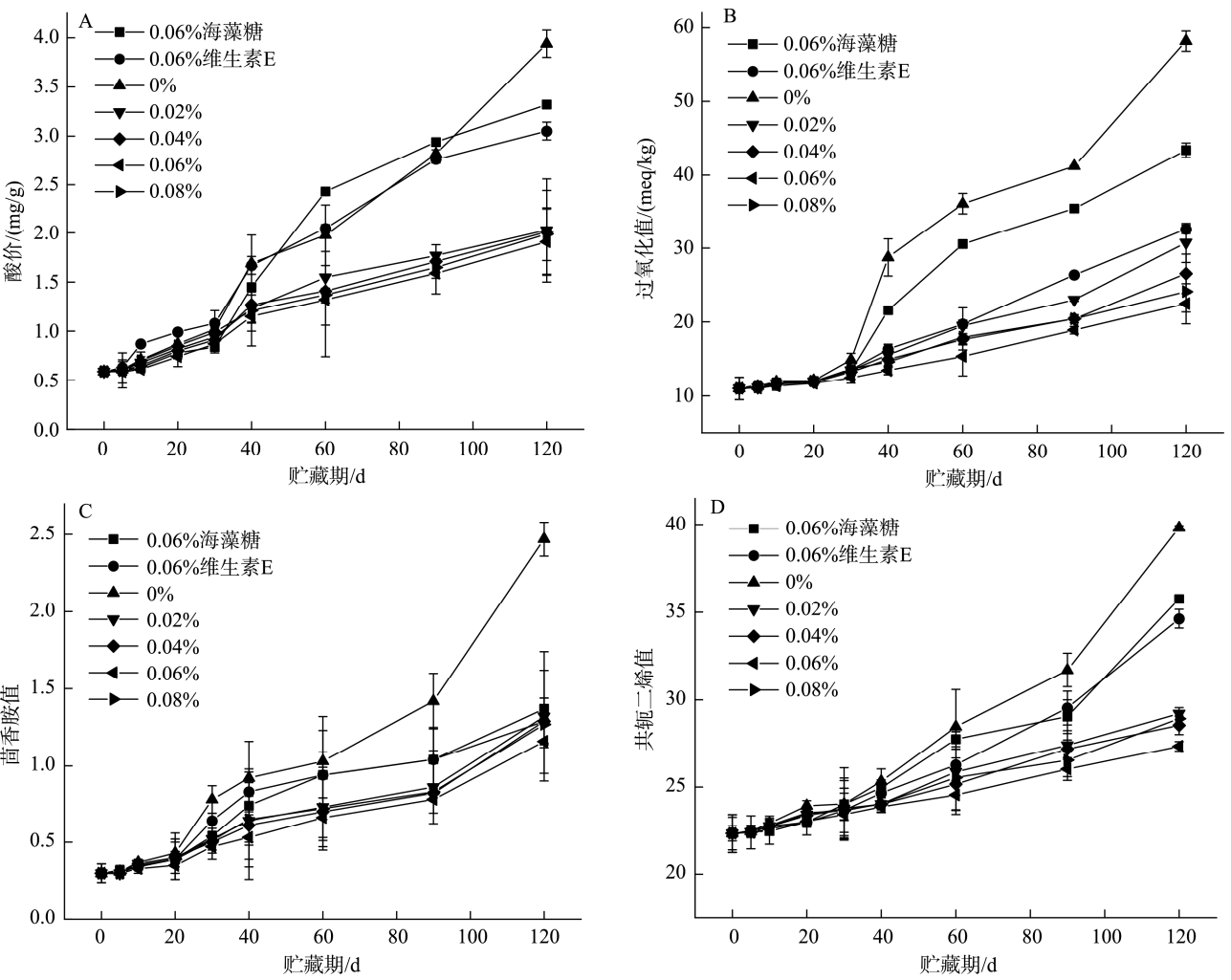
本研究进一步检测复配抗氧化剂对鱼油色差影响(表1),可知大黄鱼经过120 d贮藏,不同冷冻贮藏期后鱼体中鱼油的色差值呈现下降趋势,感官变化较突出。添加复配抗氧化剂后,鱼油色差值较对照组发生变化,但0.02%复配抗氧化剂在0~120 d储藏期间,色差抑制效果较其他浓度(0.04%~0.08%)复配抗氧化剂变化幅度小,可能是因为添加浓度低,没有明显抑制鱼油氧化变质,色差变化值较小。当贮藏30~40 d期间,鱼油变化差异显著,加入0.06%复配抗氧化剂能提高鱼油色差,当贮藏30 d鱼油色差值 L^* 为 71.87 ± 0.31 ,其色差值 L^* 高于同等贮藏期0.04%复配剂色差值 L^* (69.23 ± 0.42)、0.08%复配剂色差值 L^* (69.78 ± 0.30),这说明选取这个浓度复配比,色差鲜艳,氧化褐变产生的黑色素物质少,其蛋白流失少,很大程度上保留鱼油的色差,而储藏120 d,未添加抗氧化剂与添加抗氧化剂的复配剂相比,未添加组的色差值 L^* 最低,这些现象说明添加复配剂可以抑制鱼油氧化,保留鱼油色泽,鱼油色差值降低可能源于大黄鱼在贮藏期间肌红蛋白氧化以及胶原蛋白流失,由原先鲜艳的红色逐渐被 Fe^{2+} 氧化,鱼肉发生褐变,致使大黄鱼油也发生相应变质^[24]。综上所述,当加入0.06%复配抗氧化剂可以改善大黄鱼油变质现象。

2.4 复配抗氧化剂对鱼油MDA影响

据报道MDA作为油脂氧化的重要终产物之一,其对

鱼类机体产生的毒副作用也较大,对鱼油提取产生毒害物质^[25-26]。SIMONA 等^[27]研究多种油脂储存性能,根据氧化指标分析MDA 敏感度差异,结果表明MDA 含量能够判断贮藏过程中鱼油的氧化程度。鱼油中含有 ω -3 不饱和脂肪酸,主要为二十碳五烯酸和二十二碳六烯酸,对脂类细胞有调节作用,可以激活皮细胞与白细胞活性^[28]。大黄鱼在贮藏期间过氧化物降解产生MDA,MDA 含量代表鱼油的劣变氧化程度。从图 3 可知,添加复配抗氧化剂组相比不

添加组均有控制MDA 生成的效果,0.06%复配抗氧化剂组效果最好,120 d 时0.06%复配抗氧化剂组产生MDA 含量为 (0.49 ± 0.04) mmol/L,其产生MDA 含量为该组实验值最低。而0.02%复配抗氧化剂对MDA 总值减小较平稳,添加0.04%、0.06%、0.08%复配抗氧化剂对MDA 量增长速率也几乎一致。在降低MDA 产生含量中,0.06%复配抗氧化剂略优势。因此,综合分析选取0.06%复配抗氧化剂能有效控制MDA 生成。



注: A: 酸价; B: 过氧化值; C: 茴香胺值; D: 共轭二烯值。

图 2 复配抗氧化剂对鱼油理化品质的影响(n=3)

Fig.2 Effects of compound antioxidants on the physical and chemical quality of fish oil (n=3)

表 1 复配抗氧化剂对鱼油色差的影响(n=3)

Table 1 Effects of compound antioxidants on the color difference of fish oil (n=3)

贮藏期/d	0	5	10	20	30	40	60	90	120
0.06%海藻糖	L^* 68.72±0.43 ^a	68.59±0.78 ^a	68.07±0.34 ^a	67.45±0.78 ^a	66.74±0.39 ^b	65.85±0.45 ^c	64.67±0.33 ^d	62.72±0.81 ^f	60.89±0.79 ^f
	a^* 0.72±0.04 ^d	0.71±0.02 ^d	0.70±0.04 ^d	0.68±0.05 ^f	0.65±0.07 ^f	0.43±0.02 ^f	0.37±0.03 ^b	0.21±0.07 ^e	0.19±0.01 ^e
	b^* 5.92±0.09 ^a	5.76±0.04 ^a	5.21±0.05 ^a	4.53±0.19 ^a	4.32±0.04 ^a	4.17±0.01 ^a	4.01±0.12 ^a	3.99±0.07 ^a	3.91±0.04 ^a

表 1(续)

贮藏期/d		0	5	10	20	30	40	60	90	120
0.06% 维生素 E	<i>L</i> [*]	85.03±0.23 ^c	84.34±0.45 ^g	83.87±0.36 ^g	83.23±0.25 ^g	82.05±0.65 ^g	81.03±0.23 ^g	80.26±0.46 ^f	75.59±0.28 ^g	74.54±0.82 ^g
	<i>a</i> [*]	-2.02±0.03 ^c	-2.04±0.01 ^c	-2.09±0.08 ^c	-2.19±0.03 ^c	-2.33±0.02 ^c	-2.42±0.05 ^c	-2.54±0.05 ^{ab}	-2.65±0.07 ^f	-2.96±0.12 ^f
	<i>b</i> [*]	8.63±0.04 ^c	8.62±0.01 ^d	8.60±0.02 ^c	8.55±0.05 ^f	8.45±0.07 ^f	8.32±0.10 ^f	8.26±0.06 ^c	7.91±0.022 ^g	7.75±0.09 ^f
0% (对照)	<i>L</i> [*]	74.92±0.42 ^b	72.43±0.53 ^b	71.92±0.13 ^b	69.93±0.51 ^b	65.74±0.89 ^a	62.33±0.71 ^a	60.31±0.93 ^a	55.34±1.43 ^a	51.67±0.95 ^a
	<i>a</i> [*]	-5.43±0.04 ^b	-5.45±0.06 ^{ab}	-5.46±0.07 ^b	-5.50±0.09 ^b	-5.62±0.02 ^b	-5.76±0.03 ^a	-5.87±0.09 ^a	-6.03±0.12 ^a	-6.12±0.04 ^a
	<i>b</i> [*]	6.06±0.06 ^b	6.00±0.02 ^b	5.92±0.04 ^b	5.89±0.05 ^b	5.72±0.08 ^b	5.45±0.12 ^b	5.24±0.06 ^b	5.06±0.02 ^b	4.76±0.23 ^b
0.02%	<i>L</i> [*]	74.92±0.42 ^b	73.41±0.76 ^c	72.65±0.26 ^d	71.34±0.35 ^c	68.39±0.36 ^c	65.29±0.78 ^b	62.35±0.21 ^a	59.45±0.32 ^b	55.47±1.42 ^c
	<i>a</i> [*]	-5.43±0.04 ^b	-5.42±0.01 ^{ab}	-5.43±0.02 ^b	-5.45±0.01 ^c	-5.49±0.05 ^c	-5.50±0.03 ^{ab}	-5.54±0.05 ^a	-5.53±0.03 ^c	-5.78±0.07 ^c
	<i>b</i> [*]	6.06±0.06 ^b	6.04±0.02 ^c	6.03±0.04 ^c	6.00±0.03 ^d	5.96±0.07 ^d	5.92±0.03 ^d	5.88±0.04 ^c	6.83±0.02 ^f	5.76±0.05 ^d
0.04%	<i>L</i> [*]	74.92±0.42 ^b	73.72±0.62 ^d	72.41±0.43 ^c	71.92±0.13 ^c	69.23±0.42 ^d	67.53±0.86 ^d	63.12±1.23 ^b	59.87±0.84 ^c	55.64±1.23 ^d
	<i>a</i> [*]	-5.43±0.04 ^b	-5.42±0.01 ^b	-5.41±0.03 ^b	-5.40±0.01 ^d	-5.39±0.02 ^d	-5.35±0.03 ^d	-5.31±0.08 ^a	-5.28±0.07 ^d	-5.20±0.09 ^d
	<i>b</i> [*]	6.06±0.06 ^b	6.03±0.02 ^c	6.00±0.01 ^{cd}	5.97±0.03 ^c	5.91±0.06 ^c	5.86±0.04 ^c	5.81±0.12 ^c	5.78±0.03 ^c	5.65±0.06 ^c
0.06%	<i>L</i> [*]	74.92±0.42 ^b	74.62±0.47 ^c	73.21±0.41 ^f	73.02±0.48 ^f	71.87±0.31 ^f	69.75±1.20 ^f	65.75±0.35 ^c	61.03±0.49 ^c	57.32±1.32 ^c
	<i>a</i> [*]	-5.43±0.04 ^b	-5.43±0.01 ^b	-5.42±0.02 ^b	-5.41±0.02 ^c	-5.39±0.01 ^d	-5.38±0.03 ^{cd}	-5.33±0.02 ^{ab}	-5.14±0.06 ^c	-5.02±0.03 ^c
	<i>b</i> [*]	6.06±0.06 ^b	6.05±0.02 ^c	6.04±0.01 ^d	6.03±0.02 ^c	6.02±0.01 ^c	6.00±0.02 ^c	5.99±0.01 ^d	5.96±0.02 ^c	5.86±0.03 ^c
0.08%	<i>L</i> [*]	74.92±0.42 ^b	73.67±0.25 ^f	72.97±0.24 ^c	71.49±0.95 ^d	69.78±0.30 ^c	68.32±0.51 ^c	63.75±0.65 ^c	60.54±0.83 ^d	55.21±0.52 ^b
	<i>a</i> [*]	-5.43±0.04 ^a	-5.49±0.02 ^a	-5.50±0.01 ^a	-5.56±0.02 ^a	-5.61±0.02 ^a	-5.65±0.05 ^{bc}	-5.73±0.06 ^a	-5.74±0.09 ^b	-5.83±0.03 ^b
	<i>b</i> [*]	6.06±0.06 ^b	6.05±0.03 ^c	6.02±0.03 ^c	6.02±0.02 ^{de}	6.00±0.01 ^c	5.96±0.02 ^d	5.87±0.01 ^c	5.81±0.02 ^d	5.72±0.03 ^d

注: 不同小写字母表示贮藏期间差异显著($P<0.05$)。

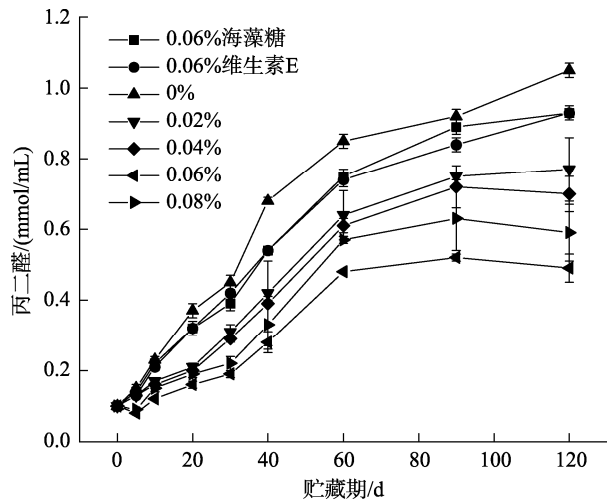


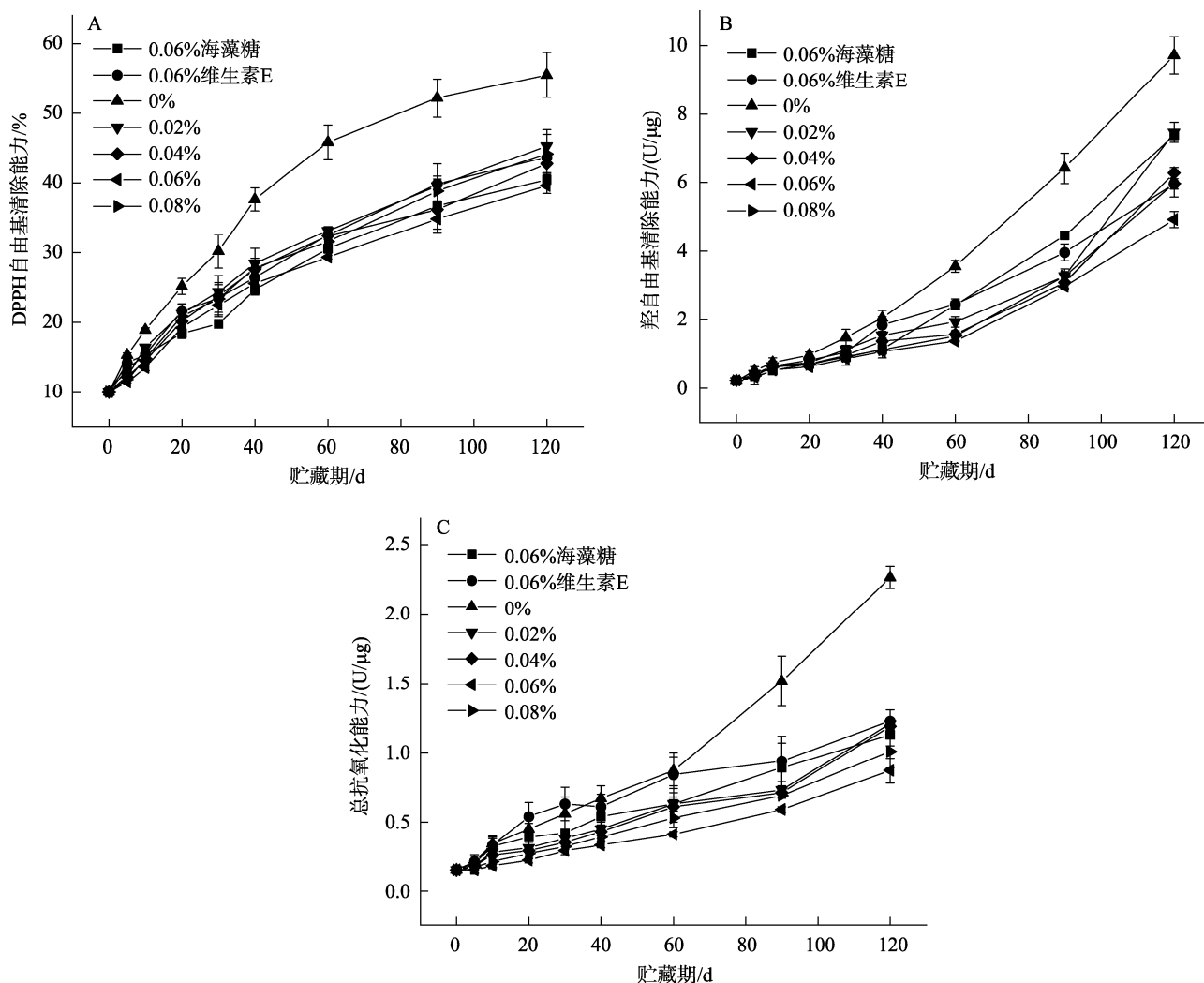
图 3 复配抗氧化剂对鱼油丙二醛的影响($n=3$)
Fig.3 Effects of compound antioxidants on fish oil malondialdehyde ($n=3$)

2.5 复配抗氧化剂对鱼油抗氧化性能的影响

由上述 MDA 值可得出: 不同贮藏期下鱼油的氧化程度均不同。测定鱼油抗氧化性能指标, 复配抗氧化剂对鱼油的 DPPH 自由基清除能力、羟自由基清除能力和总抗氧化能力变化, 如图 4 所示。由图 4 可知不同浓度复配剂对大黄鱼油 DPPH 自由基清除效果存在较大差异, 贮藏期越久, DPPH 自由基清除能力越大。大黄鱼油贮藏 10 d, DPPH 自由基清除能力变化小, 而贮藏 60 d 时, 未添加抗氧化剂组的 DPPH 自由基清除能力为 $45.89\% \pm 2.45\%$, 0.06%复配抗氧化

剂的 DPPH 自由基清除能力为 $29.34\% \pm 0.23\%$, 0.08%复配抗氧化剂的 DPPH 自由基清除能力为 $31.57\% \pm 1.43\%$, 上述结果表明, 当复配抗氧化剂浓度较高时, DPPH 自由基清除能力呈现下降趋势。当贮藏 120 d, 未添加组的 DPPH 自由基清除能力仅为 $55.54\% \pm 3.23\%$, 而添加 0.06%复配抗氧化剂组 DPPH 自由基清除能力为 $39.64\% \pm 1.13\%$, 0.08%复配抗氧化剂组 DPPH 自由基清除能力为 $44.23\% \pm 2.76\%$, 数据说明添加抗氧化剂组与未添加组相比, DPPH 自由基清除能力约提高 10%~20%, 这可能是源于 VE 中酚类物质发生电子转移反应, 浓度低的溶液提取鱼油出现电子转移现象^[29]。因此, 大黄鱼贮藏 120 d, 复配抗氧化剂的 DPPH 自由基清除能力顺序为: 0.06%复配抗氧化剂>0.04%复配抗氧化剂>0.08%复配抗氧化剂>0.06% VE>0.02%复配抗氧化剂>0.06% TRE>0 复配抗氧化剂。根据实验结果得出浓度为 0.06%复配剂清除能力最佳。

加入复配抗氧化剂提取的大黄鱼油, 对羟基自由基的清除能力如图 4B 可知, 当贮藏 60 d 时, 对照组羟基自由基的清除力为 (3.56 ± 0.53) U/ μg , 而 0.06%复配抗氧化剂组的自由基的清除力为 (1.45 ± 0.80) U/ μg 。但贮藏 120 d 后, 0.06%复配抗氧化剂为 (4.93 ± 0.23) U/ μg , 与未添加抗氧化剂 (9.72 ± 0.54) U/ μg 相比, 其抗氧化性相差约 1 倍。同理, 图 4C 中贮藏期 60 d 0.06%复配抗氧化剂组大黄鱼油总抗氧化能力为 (0.41 ± 0.02) U/ μg , 低于 0.08%复配抗氧化剂组。贮藏 120 d 时, 0.06%复配抗氧化剂组的鱼油总抗氧化能力也低于 0.02%~0.04%复配抗氧化剂组。因此, 根据先前研究发现, 复配抗氧化剂能够螯合金属离子将自由基 ROO $\cdot$ 转化成化学性质不活泼的氢过氧化物(ROOH), 中断脂质氧化链式反应, 从而达到抗氧化效果^[30]。



注: A: DPPH 自由基清除能力; B: 羟自由基清除能力; C: 总抗氧化能力。

图4 复配抗氧化剂对鱼油抗氧化性能的影响($n=3$)

Fig.4 Effects of compound antioxidants on the antioxidant properties of fish oil ($n=3$)

2.6 复配抗氧化剂对鱼油热变性温度影响

鉴于上述实验得出最佳复配抗氧化剂浓度为 0.06%, 为验证该浓度对鱼油热变性温度影响, 测定 7 组抗氧化剂对 120 d 贮藏期鱼油的热稳定性, 结果如图 5 可知: 大黄鱼油在 118~135 °C 之间会出现变性。此时不同添加剂所释放的能量值不同, 0.06% 复配抗氧化剂为该组变性最低值, 温度在 118 °C 出现变性峰值, 释放热量 0.8 μV/mg, 而未添加抗氧化剂组在 130 °C 时氧化性最高, 可以达到 68.7 μV/mg, 因此, 通过添加可以抑制热氧化性, 当释放能量向高温方向移动, 表明有较好效果, 该结果可靠性与上述结果吻合, 0.06% 复配抗氧化剂贮藏大黄鱼能够抑制水产品鱼油氧化变质。

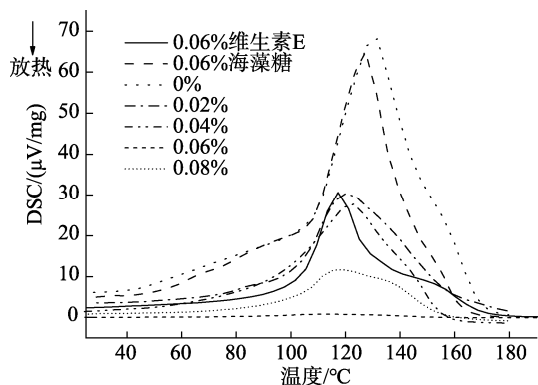


图5 复配抗氧化剂对鱼油热变性温度的影响($n=3$)

Fig.5 Effects of compound antioxidants on fish oil thermal denaturation temperature ($n=3$)

3 结 论

本研究比较了不同抗氧化剂对鱼油抗氧化性能的影响,评价不同浓度复配抗氧化剂在 0~120 d 贮藏期间提取鱼油的抗氧化能力。结果表明,复配抗氧化剂对不同时期鱼油均有一定抗氧化作用,其抗氧化效果依次为:0.06%复配抗氧化剂>0.08%复配抗氧化剂>0.06% VE>0.04%复配抗氧化剂>0.02%复配抗氧化剂>0.06% TRE>0%复配抗氧化剂。在 7 种浓度比例中,0.06%复配抗氧化剂对大黄鱼油抗氧化效果最佳,并对鱼油理化指标、色差、MDA、DPPH 自由清除能力等抗氧化性能有强抑制性。因此,将 0.06%复配抗氧化剂添加到鱼体中,能有效减少大黄鱼储藏过程中鱼油脂质氧化,同时避免鱼油营养价值和鱼肉蛋白的流失,抑制腐败微生物生长。

参考文献

- [1] 唐川惠. α -生育酚在四种植物油中的抗氧化规律研究[D]. 无锡: 江南大学, 2020.
TANG CH. Study on the anti-oxidation law of α -tocopherol in four vegetable oils [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020.
- [2] 廉桂芳. 鲑鱼肝脏鱼油抗衰老及预防肝损伤功能评价[D]. 重庆: 西南大学, 2018.
LIAN GF. Evaluation of anti-aging and preventing liver damage function of squid liver fish oil [D]. Chongqing: Southwest University, 2018.
- [3] 鲁青, 黄继超, 朱宗帅, 等. 响应面法优化天然抗氧化剂抑制鸡排褪色和脂质氧化工艺[J]. 食品科学, 2019, 40(6): 296–303.
LU Q, HUANG JC, ZHU ZS, *et al.* Optimization of natural antioxidants to inhibit discoloration and lipid oxidation of conditioned chicken chops by response surface methodology [J]. Food Sci, 2019, 40(6): 296–303.
- [4] 吴丹枫, 张明, 谢静, 等. 复合天然抗氧化剂延长冷却猪肉保鲜期的配方优化[J]. 食品科技, 2021, 46(10): 108–114.
WU DF, ZHANG M, XIE J, *et al.* Formula optimization of compound natural antioxidants for prolonging the preservation period of chilled pork [J]. Food Sci Technol, 2021, 46(10): 108–114.
- [5] 杨进芳, 彭丹, 陈名扬, 等. 复配天然抗氧化剂对核桃油抗氧化性能及货架期的影响[J]. 河南工业大学学报, 2021, 42(5): 64–69.
YANG JF, PENG D, CHEN MY, *et al.* Effects of compound natural antioxidants on antioxidant properties and shelf life of walnut oil [J]. J Henan Univ Technol, 2021, 42(5): 64–69.
- [6] 魏红艳, 张玉斌, 石岩. 三种抗氧化剂在双低菜籽油中的抗氧化效果研究[J/OL]. 中国油脂, 2022. DOI: 10.19902/j.cnki.zgyz. 1003-7969.210194
WEI HY, ZHANG YB, SHI Y. Study on antioxidant effect of three antioxidants in double low rapeseed oil [J/OL]. China Oils Fats, 2021. DOI: 10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.210194
- [7] 熊泽语, 谢晨, 陈百科, 等. 不同添加物对未漂洗大黄鱼鱼糜品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(10): 151–158.
XIONG ZY, XIE C, CHEN BK, *et al.* Effects of different additives on the quality of unfluffed large yellow fish [J]. Food Ferment Ind, 2021, 47(10): 151–158.
- [8] 宋恭帅, 张蒙娜, 俞喜娜, 等. 脂溶性天然抗氧化剂对甲鱼油稳定性的影响[J]. 食品工业科技, 2020, 41(10): 184–191, 202.
SONG GS, ZHANG MN, YU XN, *et al.* The effect of fat-soluble natural antioxidants on the stability of turtle oil [J]. Sci Technol Food Ind, 2020, 41(10): 184–191, 202.
- [9] RATHOD NB, RANVEER RC, BENJAKUL S, *et al.* Recent developments of natural antimicrobials and antioxidants on fish and fishery food products [J]. Compr Rev Food Sci Food Saf, 2021, 20(4): 4182–4210.
- [10] 田芳, 徐昕, 关岩. 鱼油氧化稳定性研究-感官及理化参数评价[J]. 中国食物与营养, 2018, 24(7): 47–51.
TIAN F, XU X, GUAN Y. Study on the oxidation stability of fish oil-sensory and physical and chemical parameters evaluation [J]. Chin Food Nutr, 2018, 24(7): 47–51.
- [11] 刘祎帆, 刘芯如, 黄妙如, 等. 金柚柚子籽油的制备及理化性质研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(4): 14–17.
LIU HF, LIU XR, HUANG MR, *et al.* Preparation and physical and chemical properties of golden pomelo seed oil [J]. China Oils Fats, 2020, 45(4): 14–17.
- [12] 马路凯. 植物油中丙二醛、4-羟基-2-己烯醛和 4-羟基-2-壬烯醛的热响应机制研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
MA LK. Study on the thermal response mechanism of malondialdehyde, 4-hydroxy-2-hexenal and 4-hydroxy-2-nonenal in vegetable oil [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [13] 朱建龙, 薛静, 宋恭帅, 等. 响应面法优化杂鱼油脱色工艺[J]. 中国食品学报, 2017, 17(2): 119–126.
ZHU JL, XUE J, SONG GS, *et al.* Optimization of trash fish oil decolorization process using response surface methodology [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2017, 17(2): 119–126.
- [14] 刘焱, 姜佳星, 阮林浩, 等. 茶多酚对冷藏鱼糜油脂抗氧化作用的研究[J]. 湖南农业科学, 2013, (5): 84–87.
LIU Y, JIANG JX, RUAN LH, *et al.* Study on the antioxidant effect of tea polyphenols on frozen surimi oil [J]. Hunan Agric Sci, 2013, (5): 84–87.
- [15] 蔡金秀, 夏姗姗, 马佳雯, 等. 马面鱼皮胶原抗氧化肽的分离制备及稳定性研究[J]. 核农学报, 2021, 35(11): 2569–2577.
CAI JX, XIA SS, MA JW, *et al.* Isolation, preparation and stability of collagen antioxidant peptides from horse noodle skin [J]. J Nuclear Agric, 2021, 35 (11): 2569–2577.
- [16] 丘苑新, 杨静娴, 马路凯, 等. 柚籽非脂溶性抗氧化成分提取及鉴定[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(24): 190–197.
QIU YX, YANG JX, MA LK, *et al.* Extraction and identification of non-fat-soluble antioxidant components in pomelo seeds [J]. Food Ferment Ind, 2020, 46(24): 190–197.
- [17] 骆婷. 鲢鱼腹部鱼油的提取工艺研究及品质分析[D]. 无锡: 江南大学, 2016.
LUO T. Study on the extraction process and quality analysis of silver carp belly fish oil [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016.
- [18] 郑学超. 章鱼副产物中鱼油的提取方法研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2018.
ZHENG XC. Study on the extraction method of fish oil from octopus by-products [D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2018.
- [19] 张建友, 费晓文, 刘建华, 等. 鱼油精制过程中的品质变化规律及评价[J]. 现代食品科技, 2016, 32(6): 194–199.

- ZHANG JY, FEI XW, LIU JH, *et al.* Quality change law and evaluation during fish oil refining process [J]. Food Sci Technol, 2016, 32(6): 194–199.
- [20] 刘玉兰, 邓金良, 马宇翔, 等. 不同储藏温度和抗氧化剂对花生油和大豆油氧化稳定性的影响[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(3): 1–5, 16.
- LIU YL, DENG JL, MA YX, *et al.* The effect of different storage temperatures and antioxidants on the oxidation stability of peanut oil and soybean oil [J]. J Cere Oils, 2021, 34(3): 1–5, 16.
- [21] 朱雪梅, 阮霞, 胡蒋宁, 等. α -生育酚、VC 硬脂酸酯和槲皮素在含松籽油酸结构脂中抗氧化作用的研究[J]. 食品科学, 2013, 34(1): 88–92.
- ZHU XM, RUAN X, HU JN, *et al.* Antioxidant effects of α -tocopherol, VC stearate and quercetin in structural lipids containing pine nut oil [J]. Food Sci, 2013, 34(1): 88–92.
- [22] 陈京美, 刘小芳, 苗钧魁, 等. 我国原料鱼油质量现状分析与标准修订[J]. 饲料工业, 2016, 37(19): 59–64.
- CHEN JM, LIU XF, MIAO JK, *et al.* Quality status analysis and standard revision of raw fish oil in China [J]. Feed Ind, 2016, 37(19): 59–64.
- [23] 余琼瑶, 李凤娟, 杨贤强, 等. 脂溶性茶多酚对火麻仁油的抗氧化作用研究[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(1): 66–69.
- YU QY, LI FJ, YANG XQ, *et al.* Study on the antioxidant effect of fat-soluble tea polyphenols on hemp seed oil [J]. J Chin Cere Oils Assoc, 2012, 27(1): 66–69.
- [24] 宋恭帅, 张蒙娜, 彭茜, 等. 不同贮藏温度下鱼油品质的变化[J]. 食品科学, 2018, 39(21): 237–244.
- SONG GS, ZHANG MN, PENG Q, *et al.* Changes in fish oil quality under different storage temperatures [J]. Food Sci, 2018, 39(21): 237–244.
- [25] 冯幼, 许合金, 刘定, 等. 不同油脂储存过程中品质的变化[J]. 饲料与畜牧, 2014, (8): 40–42.
- FENG Y, XU HJ, LIU D, *et al.* Changes in quality of different fats and oils during storage [J]. Anim Agric, 2014, (8): 40–42.
- [26] 黄雨薇. 氧化鱼油、丙二醛对草鱼肝胰脏、肠道胆固醇、胆汁酸合成代谢的影响[D]. 苏州: 苏州大学, 2015.
- HUANG YW. Effects of oxidized fish oil and Malondialdehyde on the anabolism of cholesterol and bile acids in hepatopancreas and intestine of grass carp [D]. Suzhou: Suzhou University, 2015.
- [27] SIMONA M, GIULIA C, CINZIA S, *et al.* Tissue antioxidant status and lipid peroxidation are related to dietary intake of n-3 polyunsaturated acids: A rabbit model [J]. Antioxidants, 2021, 10(5): 681–687.
- [28] ALI AW, HASSAN AF, MAKKI IL, *et al.* Effect of omega-3 fatty acids and fish oil supplementation on multiple sclerosis: A systematic review [J]. Nutr Neurosci, 2021, 24(7): 569–579.
- [29] 王寒, 罗庆华, 魏梦雅, 等. 大鲵油体外抗氧化活性研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(9): 149–153.
- WANG H, LUO QH, WEI MY, *et al.* Study on *in vitro* antioxidant activity of giant salamander oil [J]. China Oils Fats, 2018, 43(9): 149–153.
- [30] 励建荣, 王忠强, 仪淑敏, 等. 天然抗氧化剂对鱼糜及鱼糜制品抗氧化能力及品质影响的研究进展[J]. 食品科学, 2021, 42(21): 1–7.
- LI JR, WANG ZQ, YI SM, *et al.* Research progress on the effect of natural antioxidants on the antioxidant capacity and quality of surimi and surimi products [J]. Food sci, 2021, 42(21): 1–7.

(责任编辑: 韩晓红, 于梦娇)

作者简介



赵腾飞, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与安全。
E-mail: Zhaotengfei1996@yeah.net



应晓国, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: yingxiaoguo@zjou.edu.cn



马路凯, 博士, 副教授, 主要研究方向为油脂安全与营养。
E-mail: m19911k@163.com