

鳊鱼内脏副产物中鱼油的精炼及其品质分析

Refining and quality analysis of fish oil from mandarin fish viscera byproducts

吴永祥 雍 张 王 茵 吴丽萍 胡长玉

WU Yong-xiang YONG Zhang WANG Yin WU Li-ping HU Chang-yu

(黄山学院生命与环境科学学院, 安徽 黄山 245041)

(College of Life and Environment Science, Huangshan University, Huangshan, Anhui 245041, China)

摘要:目的:优化鳊鱼内脏粗鱼油精炼工艺,改善鱼油品质。方法:以酸价和过氧化值为响应值,磷酸体积分数、NaOH添加量、活性白土添加量为影响因素,采用Box-Behnken响应面法优化鳊鱼内脏粗鱼油精炼工艺,并对鱼油精炼前后的感官品质、理化指标及脂肪酸组成进行分析。结果:最优的精炼工艺条件为:磷酸体积分数50%, NaOH添加量2%,活性白土添加量15%。在此条件下,精炼鱼油的酸价为 (0.94 ± 0.03) mg/g,过氧化值为 (0.12 ± 0.01) g/100 g,与预测值基本一致,且模型显著。精炼工艺对鱼油脂肪酸组成及含量的影响较小,精炼后鱼油以不饱和脂肪酸为主,主要为十八碳烯酸(36.73%)和共轭亚油酸(27.02%)。结论:在最佳精炼工艺条件下鳊鱼内脏鱼油的感官品质、理化指标及物理特性等品质特性均得到有效改善。

关键词:鳊鱼;内脏;鱼油;精炼;品质

Abstract: Objective: To optimize the refining process of crude fish oil from mandarin fish viscera and to improve the quality of fish oil. Methods: With phosphoric acid volume fraction, addition amount of NaOH and activated clay as influencing factors, the acid value and peroxide value as the evaluation indexes, the refining process was optimized by Box-Behnken response surface analysis. The sensory quality, physicochemical indexes and fatty acid composition of fish oil before and after refining process were analyzed. Results: The optimal refining conditions were obtained as follows, phosphoric acid volume fraction of 50%, addition amount of 2% NaOH, addition amount of 15% activated clay. Under the optimal refining condition, the acid value and peroxide

value of refined fish oil were (0.94 ± 0.03) mg/g and (0.12 ± 0.01) g/100 g in accordance with the predicted values, which indicates regression equation is significant. The sensory quality, physicochemical indexes and physical properties of fish oil after refining process were improved effectively, reaching the second-grade or above standards of refined fish oil of China's aquatic industry (SC/T 3502—2016). The fatty acid composition didn't change significantly during the refining. The refined fish oil was dominated by unsaturated fatty acids, mainly 11-Octadecenoic acid (36.73%) and 9,11-Octadecadienoic acid (27.02%). **Conclusion:** This research reveals the refining process and quality changes of fish oil, and can provide a theoretical basis for the effectively development and utilization of mandarin fish visceral byproducts.

Keywords: mandarin fish; visceral; fish oil; refining; quality

鳊鱼(*Siniperca chuatsi*)是鲇科(*Serranidae*)鳊属(*Siniperca Gill*)的鱼类,具有较高的经济价值^[1-2]。据统计^[3],2018年鳊鱼年产量达到31.59万t,其市场需求量和养殖规模逐年递增。目前,鳊鱼主要以鲜食或加工成臭鳊鱼等方式进行销售^[4-5],由此产生约占鱼体40%~55%的副产物,其中以内脏为主^[6]。鳊鱼内脏含有蛋白质、氨基酸、微量元素以及不饱和脂肪酸等营养物质^[7-8],有较高的潜在开发价值。但目前除部分加工成宠物饲料,大多被直接丢弃或掩埋,造成了严重的资源浪费和环境污染^[9-10]。

鱼内脏中以油脂居多,能提取出丰富的鱼油,鱼油富含的n-3系多不饱和脂肪酸,具有预防心血管疾病、抗炎、抗肿瘤、维护血脂平衡以及免疫增加等作用^[11-14]。内脏粗提油往酸价偏高,存在磷脂、蛋白质及色素沉淀等杂质,并伴有较重的鱼腥味,严重影响其品质及应用价值^[15-16]。

目前,国内外学者对鳊鱼的研究主要集中在鳊鱼发酵工艺及其质构特性、挥发性成分的动态变化^[17-20],对

基金项目:黄山市科技计划项目(编号:2020KN-04);安徽省重点研究与开发项目(编号:202104a06020023);安徽省高校自然科学研究重点项目(编号:KJ2021A1047)

作者简介:吴永祥,男,黄山学院副教授,博士。

通信作者:胡长玉(1965—),男,黄山学院教授,硕士。

E-mail: 107020@hsu.edu.cn

收稿日期:2022-04-23 **改回日期:**2022-07-02

鳊鱼内脏副产物中鱼油的精炼及品质研究仍然缺乏。基于此,研究拟采用蒸煮法提取鳊鱼内脏副产物中粗鱼油,在单因素试验的基础上,利用响应面设计试验对脱胶、脱酸、脱色等关键精炼步骤进行工艺优化,确定最佳的精炼条件,并对精炼前后鳊鱼鱼油的理化指标及脂肪酸组成进行分析,以期对鳊鱼内脏副产物的有效开发与利用提供一定的数据参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜鳊鱼内脏:由黄山市胡兴堂桃花流水食品有限公司提供,保存于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 备用;

碘化钾:天津博迪化工股份有限公司;

三氯甲烷、硫代硫酸钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

硫酸、氢氧化钠、磷酸、重铬酸钾:分析纯,西陇科学股份有限公司;

无水乙醇:分析纯,上海玻尔化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

高速冷冻离心机:Allegra 64R 型,贝克曼库尔特商贸(中国)有限公司;

电热恒温水浴锅:HWS-28 型,上海一恒科学仪器有限公司;

电子天平:AR124CN 型,奥豪斯仪器(常州)有限公司;

浊度计:WGZ-800 型,上海听瑞仪器仪表有限公司;

鼓风干燥箱:DKL410C 型,北京安捷来勒科技有限公司;

气相色谱—质谱联用仪:Agilent HP7890-5975C 型,美国 Agilent 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 鳊鱼内脏中粗鱼油的提取 将鳊鱼内脏除杂清洗干净,置于组织捣碎机中捣成糜状。取一定量内脏以料液比 $1:5\text{ (g/mL)}$ 加入蒸馏水,采用蒸煮法在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温提取 90 min ,静置冷却后,取上清液,在以 $4\text{ }000\text{ r/min}$ 离心 10 min ,加入等体积的热水搅拌 3 min , $4\text{ }000\text{ r/min}$ 离心 10 min 得粗鱼油^[21-22],置于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 密封保存待用。

1.3.2 酸价的测定 参照 GB 5009. 229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》中的热乙醇指示剂滴定法,略加修改。量取 50 mL 95% 的乙醇与 0.5 mL 酚酞指示剂于 1 号锥形瓶中混匀,称取油样于 2 号锥形瓶中,油样质量记为 m 。将 1 号锥形瓶置于 $90\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴中加热至乙醇微沸,用 0.1 mol/L NaOH 标准滴定液进行滴定,得到中和后的乙醇。将 1 号锥形瓶中的中和乙醇趁热倒进装有油样的 2 号瓶中形成悬浊液,置于 $90\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴中加热至乙醇微沸,对热乙醇悬浊液进行滴定,至滴定终点停止,记录所消耗标准滴定液的毫升数,

记作 V 。按式(1)计算酸价。

$$X_{AV} = \frac{V \times c \times 40}{m}, \quad (1)$$

式中:

X_{AV} ——酸价,mg/g;

V ——消耗的标准滴定液体积,mL;

40 ——NaOH 的摩尔质量,g/mol;

c ——标准滴定液的浓度,mol/L;

m ——油样的质量,g。

1.3.3 过氧化值的测定 参照 GB 5009. 227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》中的滴定法,略加修改。取 2 g 油样置于碘量瓶中,加入 30 mL CH_3Cl_3 —冰乙酸轻摇混匀,加入 1 mL KI 震荡 0.5 min 并置于暗处 3 min ,后转移至 250 mL 锥形瓶,加入 100 mL 水。用硫代硫酸钠标准滴定液滴定析出的碘,至淡黄色停止,再加入 1 mL 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色消失。记录消耗的标准滴定液的毫升数,记作 V 。按式(2)计算过氧化值。

$$X_1 = \frac{(V - V_0) \times c \times 0.126\ 9}{m} \times 100, \quad (2)$$

式中:

X_1 ——过氧化值,g/100 g;

V ——消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积,mL;

V_0 ——空白试验消耗的标准溶液体积,mL;

c ——标准滴定液的浓度,mol/L;

$0.126\ 9$ ——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000\text{ mol/L}]$ 相当的碘的质量;

m ——油样质量,g;

100 ——换算系数。

1.3.4 脱色率的测定 取鱼油样品和正己烷溶液,按体积比 $1:10$ 混合均匀,以正己烷溶液作为参照,在 $400\sim 650\text{ nm}$ 下进行扫描,发现其最大吸收峰在 448 nm 处^[9],故测定鱼油在 448 nm 下的吸光度,并按照式(3)计算脱色率。

$$T = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

T ——脱色率,%;

A_0 ——鱼油处理前的吸光度;

A_1 ——鱼油处理后的吸光度。

1.3.5 理化指标的测定

(1) 感官评定:按 SC/T 3502—2016 执行。

(2) 水分及挥发物含量:按 GB 5009. 236—2016 中电热干燥箱法执行。

(3) 不溶性杂质含量:按 GB/T 15688—2008 中坩埚式过滤器法执行。

(4) 不皂化物含量:按 GB/T 5535.2—2008 中已烷提取法执行。

1.3.6 脂肪酸组成的测定

(1) 鱼油甲酯化:称取 10 g 精炼前后的鳕鱼鱼油,加入油重 10% 的无水硫酸钠进行干燥。取 60 mg 干燥后的鱼油于试管中,加入 4 mL 异辛烷溶解试样,溶解后加入 0.2 mL 2 mol/L 氢氧化钾甲醇溶液,振摇 30 s 后静置至澄清。加入 1 g 硫酸氢钠,反应至有沉淀析出,吸取上清液进行 GC-MS 分析^[23]。

(2) GC 条件:采用 HP-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm),以不分流进样,柱流量 1 mL/min,进样量 0.5 μL,进样温度 270 °C。升温程序:初温 100 °C,保持 13 min,以 10 °C/min 速率升温至 180 °C,保持 6 min,再以 1 °C/min 速率升温至 200 °C,保持 20 min,然后以 4 °C/min 速率升温至 230 °C,保持 10.5 min^[23-24]。

(3) MS 条件:电子轰击离子源,电子能量 70 eV,扫描范围 m/z 为 35~450 amu 全离子扫描。

1.3.7 鱼油精炼工艺单因素试验

(1) 磷酸体积分数对鱼油品质的影响:称取一定量的粗鱼油,水浴加热至 70 °C,加入粗鱼油质量 1% 的不同体积分数(50%, 55%, 60%, 65%, 70%)的磷酸,搅拌均匀后 70 °C 水浴 1 min,再以 10 000 r/min 离心 10 min,吸出上层油样,即得脱胶鱼油^[25]。测定不同体积分数磷酸下鱼油的酸价和过氧化值,考察脱胶过程中磷酸体积分数对鱼油品质的影响。

(2) NaOH 添加量对鱼油品质的影响:称取一定量的粗鱼油,加入粗鱼油质量 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5% 的 4 mol/L NaOH 溶液,均匀搅拌,加热至 70 °C,保温 30 min 后冷却至室温,以 10 000 r/min 离心 10 min,除去沉淀。加入鱼油体积 10% 的 95 °C 热水,再以 10 000 r/min 离心 5 min,吸出上层油样,即为脱酸鱼油^[26]。测定 NaOH 溶液不同添加量下鱼油的酸价和过氧化值,考察脱酸过程中 NaOH 溶液添加量对鱼油品质的影响。

(3) 活性白土添加量对鱼油品质的影响:称取一定量的粗鱼油,水浴加热至 60 °C,加入鱼油质量 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 的活性白土,搅拌 30 min 后,以 10 000 r/min 离心 10 min,吸出上层油样,即为脱色鱼油^[23,27]。测定活性白土不同添加量下鱼油的酸价和过氧化值,考察脱色过程中活性白土添加量对鱼油品质的影响。

1.3.8 响应面试验 在单因素试验的基础上,选择磷酸体积分数、NaOH 添加量、活性白土添加量为影响因素,采用 Box-Behnken 设计原理,以鱼油酸价和过氧化值为评价指标,设计三因素三水平的响应面试验,依次进行脱胶、脱酸、脱色,以优化鱼油精炼工艺条件。

1.3.9 浊度的测定 采用台式浊度仪测定鱼油精炼前后

的浊度。将蒸馏水通过针筒过滤器进行二次过滤得到零浊度水,加入试样瓶内至十字刻度横线,并对准试样座上白色定位线,调节调零旋钮,使显示为零。采用同样方法用 100 UTU 福尔马肼标准溶液进行校准,重复调零校准步骤。换用精炼前后的鱼油样品进行测定,读数稳定后记录数值。

1.3.10 黏度的测定 采用毛细管黏度计测定鱼油精炼前后的黏度。将毛细管黏度计倒置插入鱼油中,用食指堵住另一端的粗管口,用洗耳球连接支管口抽气吸取鱼油,将鱼油吸至毛细管最上方圈线,使鱼油在两圈线内充分填充,迅速将黏度计竖直放置,静置等待鱼油流下,待鱼油液面下降至与第 1 个圈线相切时,开始计时;待鱼油流出第 2 个圈线后,停止计时。按式(4)计算黏度。

$$K_V = 0.009\ 594 \times t, \quad (4)$$

式中:

K_V ——运动黏度, mm²/s²;

0.009 594——黏度计常数, mm²/s²;

t ——试样流动时间, s。

1.4 数据统计与分析

所得数据以均值±标准差表示。采用 Design-Expert 8.0.6 软件进行响应面设计及方差分析。运用 SPSS 18.0 统计软件中单因素方差分析的 Duncan's 多重比较法分析数据间的显著差异, $P < 0.05$ 表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 磷酸体积分数对鱼油酸价和过氧化值的影响

由图 1 可知,鱼油酸价随着磷酸体积分数的增加呈先减小后增大的趋势,当磷酸体积分数达到 55% 时,鱼油酸价最低,为(6.255±0.163) mg/g,与未添加磷酸的对照组相比,鱼油酸价降低了 8.35%。相比于对照组,添加磷酸后鱼油的过氧化值显著降低($P < 0.05$);当磷酸体积分数为 55%,鱼油过氧化值达到最低,为(0.325±

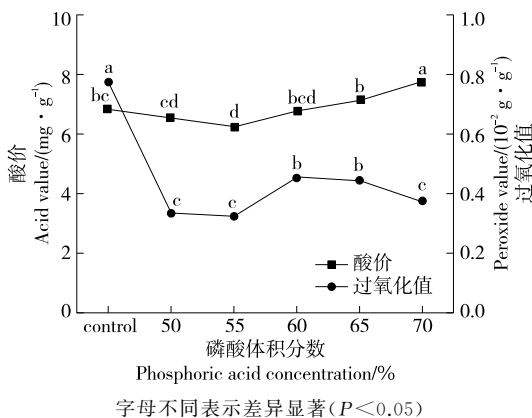


图 1 磷酸体积分数对鱼油酸价和过氧化值的影响
Figure 1 Effects of phosphoric acid concentration on acid value and peroxide value

0.004) g/100 g,过氧化值降低了58.09%。然而,当磷酸体积分数过高时,酸性增强,鱼油的氧化程度增大,酸价和过氧化值也随之增大。综上,脱胶工艺处理可以有效去除鱼油中磷脂类胶体物质,使鱼油酸价和过氧化值显著降低,与陈转霞等^[28]和李冲冲等^[9]对鱼油脱胶的研究结果基本一致。

2.2 NaOH 添加量对鱼油酸价和过氧化值的影响

由图 2 可知,鳊鱼内脏粗鱼油的酸价和过氧化值均随着 NaOH 添加量的增加呈显著下降的趋势($P<0.05$)。当 NaOH 添加量为 2% 时,鱼油酸价最低,为(3.586±0.338) mg/g,与未添加 NaOH 的对照组相比(6.504±0.323) mg/g,鱼油酸价降低了 44.86%;当 NaOH 添加量为 1.5% 时,鱼油过氧化值最低,为(0.572±0.001) g/100 g,与对照组相比,过氧化值降低了 28.90%;这可能是由于 NaOH 添加量增大,碱液与游离脂肪酸能更好地中和,降低了鱼油酸价和过氧化值^[29]。综上,NaOH 的添加能有效去除鱼油中的游离脂肪酸,对鳊鱼内脏粗鱼油脱酸效果显著。

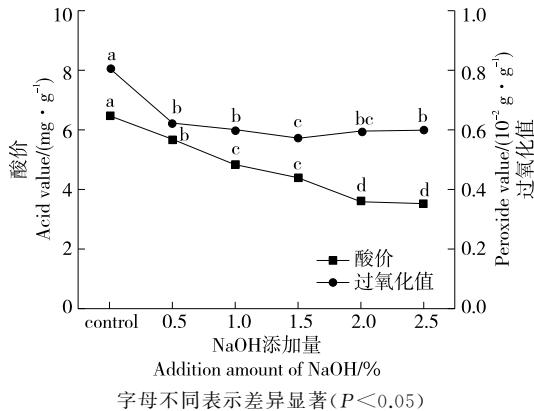


图2 NaOH 添加量对鱼油酸价和过氧化值的影响

Figure 2 Effects of addition amount of NaOH on acid value and peroxide value

2.3 活性白土添加量对鱼油酸价、过氧化值和脱色效果的影响

如图 3 所示,鳊鱼内脏粗鱼油酸价随着活性白土添加量的增加呈先下降后上升的趋势,当活性白土添加量达到 10% 时,鱼油酸价达到最低值,为(5.556 ± 0.320) mg/g,与未添加活性白土的对照组相比鱼油酸价降低了 15.93%。相比于对照组,添加活性白土后鱼油的过氧化值显著降低($P<0.05$);当活性白土添加量为 15%,鱼油过氧化值为(0.537±0.007) g/100 g,过氧化值降低了 26.94%。如表 1 所示,活性白土可以很好地吸附鳊鱼内脏鱼油中的色素类物质,随着活性炭添加量的增多,鱼油脱色效果显著提高,但继续增大活性炭的添加量,脱色率反而降低;这可能是活性炭添加过多时,活性

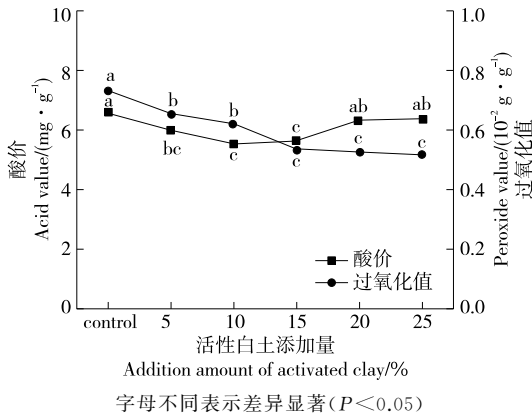


图3 活性白土添加量对鱼油酸价和过氧化值的影响

Figure 3 Effects of addition amount of activated clay on acid value and peroxide value

炭会快速沉降,降低了吸附表面积,导致脱色率降低^[9]。

2.4 回归模型的建立

在单因素试验基础上,进一步选择磷酸体积分数、NaOH 添加量、活性白土添加量为考察因素,以鱼油酸价(Y_1)、过氧化值(Y_2)为响应值,设计三因素三水平 Box-Behnken 试验,试验因素与水平设计见表 2,试验结果见表 3。利用 Design-Expert V 8.0.6 软件进行多元回归拟合分析,得到回归方程为:

$$Y_1 = 1.93 + 0.15A - 0.40B - 0.13C + 0.27AB + 0.95AC + 0.021BC + 0.60A^2 + 0.044B^2 + 0.21C^2, \quad (5)$$

$$Y_2 = 0.16 - 0.02A - 0.014B - 0.027C - 0.021AB + 0.035AC - 0.017BC + 0.0095A^2 - 0.0055B^2 + 0.01C^2. \quad (6)$$

表 1 活性白土添加量对鱼油脱色效果的影响[†]

Table 1 Effects of addition amount of activated clay on decolorization

活性白土添加量/%	脱色率/%	色泽
0	—	浑浊、红棕色
5	0.43±0.01 ^c	稍有浑浊、棕黄色
10	0.85±0.08 ^c	稍有浑浊、棕黄色
15	11.54±1.03 ^a	澄清、亮黄色
20	11.66±0.56 ^a	澄清、亮黄色
25	6.84±0.32 ^b	澄清、浅黄色

[†] 同列上标字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

表 2 Box-Behnken 试验设计试验因素与水平表

Table 2 Design and factors of Box-Behnken experimental

水平	A 磷酸体积 分数/%	B NaOH 添加量/%	C 活性白土 添加量/%
-1	50	1.0	5
0	55	1.5	10
1	60	2.0	15

表 3 酸价和过氧化值的响应面试验设计方案及结果
Table 3 Response surface experimental design and results for acid value and peroxide value

试验号	A	B	C	酸价/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	过氧化值/ ($10^{-2} \text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	0	1	-1	1.717 ± 0.052	0.187 ± 0.025
2	-1	0	-1	3.817 ± 0.033	0.273 ± 0.012
3	1	0	1	3.571 ± 0.092	0.151 ± 0.004
4	1	0	-1	2.095 ± 0.045	0.135 ± 0.006
5	-1	-1	0	2.951 ± 0.155	0.156 ± 0.001
6	0	0	0	1.817 ± 0.055	0.167 ± 0.003
7	0	0	0	1.972 ± 0.028	0.129 ± 0.011
8	0	0	0	1.960 ± 0.034	0.158 ± 0.004
9	0	1	1	1.677 ± 0.095	0.100 ± 0.006
10	0	-1	-1	2.736 ± 0.001	0.191 ± 0.006
11	-1	0	1	1.475 ± 0.552	0.151 ± 0.003
12	-1	1	0	1.785 ± 0.068	0.178 ± 0.001
13	1	1	0	2.736 ± 0.001	0.127 ± 0.001
14	0	0	0	1.785 ± 0.054	0.173 ± 0.003
15	0	-1	1	2.614 ± 0.135	0.172 ± 0.006
16	0	0	0	2.136 ± 0.045	0.163 ± 0.011
17	1	-1	0	2.829 ± 0.057	0.187 ± 0.002

2.5 响应面试验的方差分析

酸价的回归模型方差分析结果见表 4。所选模型差异极显著($P < 0.01$),失拟项($P = 0.197\ 3 > 0.05$)不显著,表明该方程对试验拟合程度好,能够适用于鱼油精炼最佳工艺的分析预测。模型决定系数 $R^2 = 0.969\ 9$ 与模型修正决定系数 $R^2_{\text{Adj}} = 0.931\ 1$ 都接近于 1,说明模型与试验拟合度较好,可用于回归方差代替试验真实点对结果进行分析。一次项 B 对鱼油酸价的影响达到了极显著水平($P < 0.01$),从显著性检验 P 值的大小可以得到各因素对鱼油酸价影响的顺序为:NaOH 添加量>磷酸体积分数>活性白土用量。交互项 AB 对鱼油酸价的影响达到了显著水平($P < 0.05$),交互项 AC 对鱼油酸价的影响达到了极显著水平($P < 0.01$)。

过氧化值的回归模型方差分析结果见表 5。回归模型 $P < 0.05$,表明模型具有显著性;失拟项 P 值为 $0.232\ 3 > 0.05$,失拟项不显著,说明未知因素对试验的结果影响较小。因此,该模型在试验范围内,能够适用于鳕鱼内脏鱼油精炼最佳工艺的分析预测。经统计学分析可知,在此试验设计中,一次项 A 对鱼油过氧化值的影响达到了显著水平($P < 0.05$),C 对鱼油过氧化值的影响达到了极显著水平($P < 0.01$),交互项 AC 对鱼油过氧化值的影响也达到了显著水平($P < 0.05$),其他因素的影响不显著。

表 4 酸价的回归模型方差分析[†]
Table 4 Analysis of variance (ANOVA) regression model for acid value

来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	7.32	9	0.81	25.03	0.000 2 **
A	0.18	1	0.18	5.57	0.050 3
B	1.29	1	1.29	39.78	0.000 4 **
C	0.13	1	0.13	4.07	0.083 5
AB	0.29	1	0.29	8.86	0.020 6 *
AC	3.64	1	3.64	112.20	<0.000 1 **
BC	1.60×10^{-3}	1	1.60×10^{-3}	5.20×10^{-2}	0.826 5
A ²	1.50	1	1.50	46.26	0.000 3 **
B ²	8.10×10^{-3}	1	8.10×10^{-3}	0.25	0.632 7
C ²	0.18	1	0.18	5.61	0.049 6 *
残差	0.23	7	0.03		
失拟项	0.15	3	0.05	2.51	0.197 3
纯误差	0.08	4	0.02		

[†] * 表示差异显著($P < 0.05$); ** 表示差异极显著($P < 0.01$)。

表 5 过氧化值的回归模型方差分析[†]
Table 5 Analysis of variance (ANOVA) regression model for peroxide value

来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	0.019 0	9	0.002 1	4.75	0.026 0 *
A	0.003 1	1	0.003 1	7.06	0.032 6 *
B	0.001 6	1	0.001 6	3.68	0.096 7
C	0.005 6	1	0.005 6	12.71	0.009 1 **
AB	0.001 7	1	0.001 7	3.80	0.092 1
AC	0.004 8	1	0.004 8	10.77	0.013 4 *
BC	0.001 2	1	0.001 2	2.62	0.149 8
A ²	0.000 4	1	0.000 4	0.86	0.384 6
B ²	0.000 1	1	0.000 1	0.29	0.608 0
C ²	0.000 4	1	0.000 4	0.95	0.361 5
残差	0.003 1	7	0.000 4		
失拟项	0.001 9	3	0.000 6	2.19	0.232 3
纯误差	0.001 2	4	0.000 3		

[†] * 表示差异显著($P < 0.05$); ** 表示差异极显著($P < 0.01$)。

2.6 验证实验

利用 Design-Expert V 8.0.6 软件对工艺条件进行优化,得到鳕鱼内脏鱼油最佳精炼条件:磷酸体积分数为 50%、NaOH 添加量为 2%、活性白土添加量为 15%。采用上述条件进行验证实验,测得酸价为 $(0.94 \pm 0.03) \text{ mg/g}$ 、过氧化值为 $(0.12 \pm 0.01) \text{ g/100 g}$,与酸价预

测值 0.951 mg/g、过氧化值预测值 0.116 g/100 g 的相对误差分别为 1.68% 和 3.88%，进一步说明此模型对试验的拟合度较好，得到的回归方程在试验中有实际意义。

2.7 鱼油精炼前后品质的变化分析

通过测定鱼油的感官品质、理化指标及物理特性，对鳊鱼内脏粗鱼油和精炼鱼油的品质进行对比分析，结果如表 6 所示。经活性白土脱色工艺优化，鱼油色泽呈亮黄色，澄清透明，达到一级精制鱼油的质量标准(GB/T 3502—2016)。经脱酸工艺优化，酸价降低至 (0.94 ± 0.03) mg/g，达到一级精制鱼油的质量标准；精炼后鱼油的过氧化值降低至 (0.12 ± 0.01) g/100 g，达到二级精制鱼油的质量标准。经脱胶工艺优化，不溶性杂质和不皂化物的含量显著降低，达到一级精制鱼油的质量标准。精炼后鱼油的浊度为 (5.15 ± 0.07) NTU，相比于精炼前降低了 99.07%；精炼后鱼油的黏度为 (66.52 ± 0.01) mm²/s，相比于精炼前降低了 13.79%。以上结果

显示，鳊鱼内脏鱼油经脱胶、脱酸及脱色工艺精制后的感官品质、理化指标及物理特性等品质特性均得到有效改善，说明该条件下的精炼工艺可行。

2.8 鱼油精炼前后脂肪酸含量的变化

按最佳工艺条件对鳊鱼内脏鱼油进行精炼，并对粗鱼油、精炼鱼油的脂肪酸组成及含量进行了对比分析，结果如表 7 所示。鳊鱼内脏鱼油主要是由 C₁₆ ~ C₁₈ 脂肪酸组成，包括饱和脂肪酸 2 种、单不饱和脂肪酸 3 种、多不饱和脂肪酸 1 种。精炼鱼油的不饱和脂肪酸主要为十八碳烯酸(36.73%)和共轭亚油酸(27.02%)，还含有少量的 6-十八烯酸、9-十六烯酸，共占总脂肪酸含量的 68.25%。鳊鱼内脏鱼油在精炼过程中，各脂肪酸组成及含量变化不明显，说明精炼过程没有引起脂肪酸的氧化分解。陈转霞等^[28]和林煌华等^[29]也有相同的发现，脱胶、脱酸及脱色等精炼工艺对粗鱼油脂肪酸组成及含量的影响不显著，这可能与残留物以及皂类的去除有关。

表 6 鱼油精炼前后品质的比较

Table 6 Comparison of quality properties of fish oil before and after refining process

项目	外观	气味、滋味	水分及挥发物/%	酸价/(mg · g ⁻¹)	过氧化值/(10 ⁻² g · g ⁻¹)	不溶性杂质/%	不皂化物/%	浊度/NTU	黏度/(mm ² · s ⁻¹)
粗鱼油	红棕色，稍有浑浊	具有鱼油特有的腥味	0.20 ± 0.04	6.65 ± 0.16	0.77 ± 0.03	0.05 ± 0.01	0.36 ± 0.10	551.00 ± 2.83	77.16 ± 4.28
精炼鱼油	亮黄色，澄清透明	具有鱼油固有气味和滋味，无酸败味	0.12 ± 0.02	0.94 ± 0.03	0.12 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.12 ± 0.12	5.15 ± 0.07	66.52 ± 0.01

表 7 鱼油精炼前后脂肪酸组成的分析

Table 7 Analysis of fatty acid composition of fish oil before and after refining process

化合物	保留时间/min	相对含量/%	
		粗鱼油	精炼鱼油
9-十六烯酸	27.29	1.84	1.94
棕榈酸	28.26	22.89	22.96
共轭亚油酸	35.57	26.62	27.02
十八碳烯酸	36.03	37.60	36.73
6-十八烯酸	36.13	2.65	2.56
十八酸	37.03	4.02	3.98
饱和脂肪酸(SFA)		26.91	26.94
单不饱和脂肪酸(MUFA)		42.09	41.23
多不饱和脂肪酸(PUFA)		26.62	27.02

3 结论

试验采用蒸煮法提取鳊鱼内脏副产物中粗鱼油，在单因素试验的基础上，通过响应面法优化鱼油精炼工艺，得到其最优加工参数：磷酸体积分数 50%，NaOH 添加量 2%，活性白土添加量 15%。在此条件下，预测值与实际

值相符，表明得到的回归方程在试验中有实际意义。精制后的鳊鱼内脏鱼油的感官品质、理化指标及物理特性等品质特性均得到有效改善，达到了水产行业精制鱼油的一级、二级标准(GB/T 3502—2016)。精炼前后鱼油的各脂肪酸组成及含量无显著差异，说明精炼过程没有引起脂肪酸的氧化分解。研究结果揭示了鳊鱼内脏鱼油的精炼工艺及其品质变化，然而鱼油在贮藏过程中具有易氧化的特性，如何增强鱼油的抗氧化特性，需要进一步的探索。

参考文献

[1] YANG S, HE Y L, YAN Y, et al. Textural properties of stinky mandarin fish (Siniperca chuatsi) during fermentation: effects of the state of moisture[J]. International Journal of Food Properties, 2017, 20(2): 1 530-1 538.

[2] 周迎芹, 杨明柳, 殷俊峰, 等. 清酒乳杆菌对臭鳊鱼食用品质及挥发性风味物质的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21(9): 160-168.

ZHOU Y Q, YANG M L, YIN J F, et al. Effect of Lactobacillus sakei on edible quality and volatile flavor of stinky mandarin fish[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021,

- 21(9): 160-168.
- [3] 周迎芹, 鄢嫻, 林心萍, 等. 安徽省臭鳊鱼加工产业调研及分析[J]. 农产品加工, 2020(5): 67-71, 75.
- ZHOU Y Q, YAN Y, LIN X P, et al. Research and analysis on the processing industry of *Siniperca chuatsi* in Anhui province[J]. Farm Products Processing, 2020(5): 67-71, 75.
- [4] 周迎芹, 杨明柳, 殷俊峰, 等. 臭鳊鱼低温发酵过程中品质及挥发性物质的变化[J]. 中国食品学报, 2020, 20(4): 179-186.
- ZHOU Y Q, YANG M L, YIN J F, et al. Changes of quality and volatile compounds in stinky mandarin fish during low-temperature fermentation[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(4): 179-186.
- [5] 黄琼, 方旭波, 李莹, 等. 鳊鱼下脚料酶解物对冷冻鳊鱼的保水作用[J]. 中国食品学报, 2020, 20(1): 222-229.
- HUANG Q, FANG X B, LI Y, et al. The water binding capacity of frozen mandarin fish with by-products hydrolysates[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(1): 222-229.
- [6] 张慧娟, 罗永康, 谭雨青. 鱼加工副产物中蛋白质高值化利用研究进展[J]. 科学养鱼, 2021(9): 75-76.
- ZHANG H J, LUO Y K, TAN Y Q. Research progress of high value utilization of protein in fish processing byproducts[J]. Scientific Fish Farming, 2021(9): 75-76.
- [7] VILLAMIL O, VÁQUIRO H, SOLANILLA J F. Fish viscera protein hydrolysates: production, potential applications and functional and bioactive properties[J]. Food Chemistry, 2017, 224: 160-171.
- [8] SHIRAHIGUE L D, SILVA M O, CAMARGO A C, et al. The feasibility of increasing lipid extraction in Tilapia (*Oreochromis niloticus*) waste by proteolysis[J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2016, 25(2): 265-271.
- [9] 李冲冲, 李子豪, 柳余莉, 等. 鱼粉加工副产物中鱼油的精炼及其脂肪酸组成分析[J]. 食品科学, 2015, 36(20): 190-193.
- LI C C, LI Z H, LIU Y L, et al. Refinement of fish oil from byproducts of fish meal processing and its fatty acid composition analysis[J]. Food Science, 2015, 36(20): 190-193.
- [10] PATCHIMPET J, SANGKHARAK K, KLOMKLAO S. Lipolytic activity of viscera extract from three freshwater fish species in Phthalung, Thailand: Comparative studies and potential use as dishwashing detergent additive[J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2019, 19: 101143.
- [11] MASON R P. New insights into mechanisms of action for omega-3 fatty acids in atherothrombotic cardiovascular disease[J]. Current Atherosclerosis Reports, 2019, 21(1): 1-11.
- [12] GOGUS U, SMITH C. n-3 Omega fatty acids: a review of current knowledge[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2010, 45(3): 417-436.
- [13] ENDO J, ARITA M. Cardioprotective mechanism of omega-3 polyunsaturated fatty acids[J]. Journal of Cardiology, 2016, 67(1): 22-27.
- [14] 胡名媛, 王锋, 马永建, 等. 鱼油对 KKAY 糖尿病小鼠糖代谢及 PI3K/Akt 信号通路的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(11): 126-131.
- HU M Y, WANG F, MA Y J, et al. Effect of fish oil on glucose metabolism and PI3K/Akt signaling pathway in diabetic KKAY mice[J]. Food Science, 2018, 39(11): 126-131.
- [15] SONG G S, ZHANG M N, PENG X, et al. Effect of deodorization method on the chemical and nutritional properties of fish oil during refining[J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 96: 560-567.
- [16] 王晓涵, 温运启, 姜晓明, 等. 碱炼工艺对鳊鱼油中氧化产物脱除效果的研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(13): 155-161, 167.
- WANG X H, WEN Y Q, JIANG X M, et al. Removal effect of oxidation products in anchovy oil by alkali refining[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(13): 155-161, 167.
- [17] BAO R Q, LIU S S, JI C F, et al. Shortening fermentation period and quality improvement of fermented fish, Chouguiyu, by co-inoculation of *Lactococcus lactis* M10 and *Weissella cibaria* M3[J]. Frontiers in Microbiology, 2018, 9: 3 003.
- [18] LI C P, WU J J, LI Y, et al. Identification of the aroma compounds in stinky mandarin fish (*Siniperca chuatsi*) and comparison of volatiles during fermentation and storage[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2013, 48(11): 2 429-2 437.
- [19] 杨培周, 朱星星, 操丽丽, 等. 传统发酵食品臭鳊鱼中分离的苏云金芽孢杆菌 (*Bacillus thuringiensis* 29.118) 的毒理学评价[J]. 食品科学, 2019, 40(3): 186-193.
- YANG P Z, ZHU X X, CAO L L, et al. Toxicological assessment of *Bacillus thuringiensis* 29.118 isolated from Chouguiyu, a traditional Chinese fermented fish product[J]. Food Science, 2019, 40(3): 186-193.
- [20] DAI Z Y, LI Y, WU J J, et al. Diversity of Lactic acid bacteria during fermentation of a traditional Chinese fish product, Chouguiyu (stinky mandarin fish)[J]. Journal of Food Science, 2013, 78(11): 1 778-1 783.
- [21] RUBIO-RODRIGUEZ N, DIEGO S M D, BELTRAN S, et al. Supercritical fluid extraction of fish oil from fish by-products: A comparison with other extraction methods[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 109(2): 238-248.
- [22] 陈彦婕, 唐嘉诚, 宫萱, 等. 鱼油提取、多不饱和脂肪酸富集及 EPA 和 DHA 的应用研究进展[J]. 食品与机械, 2021, 37(11): 205-210, 220.
- CHEN Y J, TANG J C, GONG X, et al. Research progress on extraction of fish oil, enrichment of polyunsaturated fatty acids and application progress of EPA and DHA[J]. Food & Machinery, 2021, 37(11): 205-210, 220.
- [23] 王正云, 蒋慧亮, 周洁, 等. 微波辅助酶法提取青鱼内脏鱼油工艺优化及脂肪酸组成分析[J]. 食品工业科技, 2020, 41(3): 182-187.
- WANG Z Y, JINAG H L, ZHOU J, et al. Technological optimization of microwave-assisted enzymatic extraction of fish oil from black carp viscera and analysis of fatty acid composition[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(3): 182-187.

(下转第 226 页)

- 774-780.
- JI Y B, BAO X W, SHAN Y, et al. Protective effect of raspberry extract on ConA-induced acute liver injury in mice [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2019, 44(4): 774-780.
- [67] 邹佳美. 基于分子印迹及分子对接技术的覆盆子中抗阿尔兹海默症的酚酸类活性成分研究[D]. 南昌: 江西中医药大学, 2021: 12-14.
- ZOU J M. Study on anti-Alzheimer's disease phenolic acids in raspberry based on molecular imprinting and technology and molecular docking[D]. Nanchang: Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, 2021: 12-14.
- [68] JIANG H, ZHANG W, LI X, et al. The anti-obesogenic effects of dietary berry fruits: A review [J]. Food Research International, 2021, 147: 110539.
- [69] 广西南宁翔兮科技有限公司. 一种功能性粗纤维养生饼干及其制作方法: 201610551169.5[P]. 2016-09-07.
- Guangxi Nanning Xuxi Technology Co., Ltd. A kind of functional crude fiber health biscuit and preparation method thereof: 201610551169.5[P]. 2016-09-07.
- [70] 韩卓, 刘丽姿, 娄秋艳, 等. 覆盆子叶发酵茶的开发[J]. 北方园艺, 2014(4): 116-119.
- HAN Z, LIU L Z, LOU Q Y, et al. Development of raspberry leaf fermented tea[J]. Northern Horticulture, 2014(4): 116-119.
- [71] 四川珍福堂商贸有限公司. 一种补肾覆盆子叶茶的制作方法: 201510399570.7[P]. 2016-02-03.
- Sichuan Zhenfutang Trading Co., Ltd. A kind of preparation method of kidney-tonifying raspberry leaf tea: 201510399570.7[P]. 2016-02-03.
- [72] 徐冰, 张聪恪, 王海玉, 等. 覆盆子提取物祛黄褐斑作用研究[J]. 中国实用医药, 2012, 7(8): 24-25.
- XU B, ZHANG C K, WANG H Y, et al. Study on the effect of removing chloasma of Raspberry extract[J]. China Practical Medical, 2012, 7(8): 24-25.
- [73] 李安良, 杨淑琴, 郭秀茹. 化妆品活性成分覆盆子酮葡萄糖苷的研究进展[J]. 香料香精化妆品, 2014(4): 63-66.
- LI A L, YANG S Q, GUO X R. Research and development on cosmetic actives derived from raspberry ketone glucoside[J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2014(4): 63-66.
- [74] 宋瑞娜. 一种天然抑菌面膜基布及其制备方法和面膜: 202011075637.9[P]. 2021-01-08.
- SONG R N. A kind of natural antibacterial mask base cloth and its preparation method and mask: 202011075637.9[P]. 2021-01-08.
- [75] 庄以彬, 吴凤礼, 殷华, 等. 芳香族香料化合物生物合成研究进展[J]. 生物工程学报, 2021, 37(6): 1998-2009.
- ZHUANG Y B, WU F L, YAN H, et al. Advances in the microbial synthesis of aromatic fragrance molecules[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2021, 37(6): 1998-2009.
- [76] 王萍, 王娜, 杨俊鹏, 等. 发酵覆盆子香料的挥发性成分分析[C]// 第八届中国香料香精学术研讨会论文集. 广州: [出版社不详], 2010: 79-82.
- WANG P, WANG N, YANG J P, et al. Analysis of volatile composition in the perfume of *Rubus Chingii* Hu produced by fermentation[C]// Proceedings of the 8th Seminar on Fragrance and Flavor China. Guangzhou: [s.n.], 2010: 79-82.
- [77] 邓宝安, 赵龙, 王瑶, 等. 一种覆盆子提取液对卷烟烟气的影响[J]. 云南农业科技, 2021(4): 14-17.
- DENG B A, ZHAO L, WANG Y, et al. Effect of a raspberry extract on cigarette smoke [J]. Yunnan Agricultural Science and Technology, 2021(4): 14-17.
- [78] GUO H, CHANG S, JIA L, et al. Advances in the synthesis and applications of raspberry ketone: A review[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2021, 36(6): 615-625.
- [79] 西安若翰生物饲料有限公司. 含大枣及多种药食同源中药的动物发酵饲料及生产装置: 202011255135.4[P]. 2021-01-15.
- Xi'an Ruohan Biological Feed Co., Ltd. Animal fermented feed containing jujube and a variety of medicinal and edible Chinese medicines and production equipment: 202011255135.4[P]. 2021-01-15.
- (上接第 210 页)
- [24] SAHENA F, ZAIDUL I S M, JINAP S, et al. Fatty acid compositions of fish oil extracted from different parts of Indian mackerel (*Rastrelliger kanagurta*) using various techniques of supercritical CO₂ extraction[J]. Food Chemistry, 2010, 120(3): 879-885.
- [25] 宋恭帅, 朱建龙, 薛静, 等. 杂鱼油脱胶工艺优化[J]. 中国食品学报, 2018, 18(9): 196-202.
- SONG G S, ZHU J L, XUE J, et al. Optimization of degumming process of mixed fish oil[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(9): 196-202.
- [26] 朱建龙, 薛静, 宋恭帅, 等. 响应面法优化杂鱼油脱酸工艺[J]. 中国食品学报, 2017, 17(1): 154-160.
- ZHU J L, XUE J, SONG G S, et al. Optimization of deacidification process of mixed fish oil by response surface methodology[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(1): 154-160.
- [27] SRIMIATI M, KUSHARTO C M, TANZIHA I, et al. Effect of different bleaching temperatures on the quality of refined catfish (*Clarias Gariepinus*) oil[J]. Procedia Food Science, 2015, 3(1): 223-230.
- [28] 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.
- CHEN Z X, TAO N P. Refining technology of crude deep-sea fish oil[J]. China Oils and Fats, 2018, 43(2): 5-9.
- [29] 林煌华, 谢友坪, 马瑞娟, 等. 鲑鱼内脏粗提油的精制工艺优化及其理化指标分析[J]. 食品工业科技, 2020, 41(6): 172-179.
- LIN H H, XIE Y P, MA R J, et al. Optimization of refining process of squid visceral crude oil and its physicochemical indexes analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(6): 172-179.