

岂玉丽, 高翠竹, 王际辉, 等. 热处理及抗氧化剂叔丁基对苯二酚预处理对南极磷虾肉油脂消化特性的影响 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(16): 90–97. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021120069

QI Yuli, GAO Cuizhu, WANG Jihui, et al. Effects of Heat Treatment and Antioxidant Tert-Butylhydroquinone Pretreatment on Digestive Characteristics of Meat Oil of Antarctic Krill[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(16): 90–97. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021120069

· 研究与探讨 ·

热处理及抗氧化剂叔丁基对苯二酚预处理对 南极磷虾肉油脂消化特性的影响

岂玉丽¹, 高翠竹¹, 王际辉^{1,2}, 刘玉佳^{1,*}

(1. 大连工业大学生物工程学院, 辽宁大连 116034;

2. 东莞理工学院化能学院科技创新研究院, 广东东莞 523808)

摘要: 为研究热处理及抗氧化剂添加对南极磷虾肉油脂消化特性的影响, 本研究建立体外胃肠消化模型, 分别检测未经处理的空白组、85 ℃ 热处理组和 85 ℃ 热处理过程中添加叔丁基对苯二酚 (TBHQ) 组的南极磷虾油脂经消化后的过氧化值、酸值、丙二醛含量、虾青素含量和脂肪酸组成的变化。结果表明: 空白组油脂的过氧化值、酸值、丙二醛含量经胃肠消化后显著提高 ($P<0.05$), 虾青素含量显著下降 ($P<0.05$), 脂肪酸组成无显著变化, 说明胃肠消化过程可以加速油脂初级氧化、次级氧化进程; 85 ℃ 热处理组油脂经胃肠消化后的过氧化值、丙二醛含量、酸值、虾青素含量和脂肪酸组成变化趋势与空白组基本保持一致。但与空白组相比, 85 ℃ 热处理组经胃肠消化后丙二醛含量显著高于空白组 ($P<0.05$), 说明 85 ℃ 热处理加速了油脂消化的次级氧化进程; 85 ℃ 热处理过程添加 TBHQ 组经胃肠消化后的过氧化值、丙二醛含量、酸值、虾青素含量和脂肪酸组成变化趋势与 85 ℃ 热处理组基本保持一致。但经胃肠消化后过氧化值、丙二醛含量有一定程度降低, 说明 TBHQ 在此过程中发挥了抗氧化作用。结果表明, 胃肠消化过程促进了南极磷虾油脂的氧化, 热处理加剧了南极磷虾油脂在胃肠消化的次级氧化反应进程, 添加 TBHQ 可以有效减缓热处理导致的油脂在胃肠消化的氧化作用。

关键词: 南极磷虾肉, 油脂, 热处理, 抗氧化剂, 体外消化

中图分类号: TS254.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)16-0090-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021120069



本文网刊:

Effects of Heat Treatment and Antioxidant Tert-Butylhydroquinone Pretreatment on Digestive Characteristics of Meat Oil of Antarctic Krill

QI Yuli¹, GAO Cuizhu¹, WANG Jihui^{1,2}, LIU Yujia^{1,*}

(1. School of Bioengineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China;

2. Science and Technology Innovation Research Institute, Chemical Engineering College, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

Abstract: In order to study the effects of heat treatment and antioxidant addition on the digestive characteristics of meat oil of Antarctic krill, an *in vitro* gastrointestinal digestion model was established to measure the changes of peroxide value, acid value, malondialdehyde content, astaxanthin content and fatty acid composition of the oil in untreated blank group, 85 ℃ heat treatment group and 85 ℃ heat treatment with tert-butylhydroquinone (TBHQ) group after digestion. The results showed as follows: After gastrointestinal digestion, the peroxide value, acid value and malondialdehyde content of oil in blank group significantly increased ($P<0.05$), while astaxanthin content significantly decreased ($P<0.05$), fatty acid composition had no significant change, indicating that gastrointestinal digestion could accelerate the primary and secondary

收稿日期: 2021-12-07

基金项目: 国家重点研发项目 (2018YFC1406805); 辽宁省教育厅项目 (LJKZ0522); 大连工业大学博士启动项目 (6102072023)。

作者简介: 岂玉丽 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品生物技术, E-mail: qyl123004@163.com。

* 通信作者: 刘玉佳 (1987-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 食品生物技术, E-mail: lyj32731@126.com。

oxidation processes of oil. The changes of peroxide value, malondialdehyde content, acid value, astaxanthin content and fatty acid composition of oil digested by gastrointestinal tract in the 85 °C heat treatment group were basically consistent with that in the blank group. However, compared with the blank group, the malondialdehyde content in the 85 °C heat treatment group was significantly higher than that in the blank group after intestinal digestion ($P<0.05$), indicating that the 85 °C heat treatment accelerated the secondary oxidation process of lipid digestion. The changes of peroxide value, malondialdehyde content, acid value, astaxanthin content and fatty acid composition in TBHQ group after gastrointestinal digestion were basically consistent with those in 85 °C heat treatment group. However, after digestion by gastrointestinal tract, the peroxide value and malondialdehyde content decreased, indicating that TBHQ played an antioxidant role in this process. These results indicated that the gastrointestinal digestion process promoted the oxidation of meat oil of Antarctic krill, and heat treatment intensified the secondary oxidation process of meat oil of Antarctic krill in the gastrointestinal tract, and the addition of TBHQ could effectively slow down the oxidation of oil caused by heat treatment in the gastrointestinal tract.

Key words: Antarctic krill meat; oil; heat treatment; antioxidant; *in vitro* digestion

南极磷虾(*Euphausia superba*), 又名大磷虾或南极大磷虾, 是地球上数量最大的单种生物资源之一^[1]。南极磷虾资源丰富^[2], 生物量巨大^[3], 生物学年可捕量达 1 亿吨^[4]。南极磷虾脂肪含量丰富, 据统计, 在不同海域、不同季节捕捞的南极磷虾, 其脂肪含量为 12%~50%, 且南极磷虾多不饱和脂肪酸(PUFA)和磷脂(PL)含量极为丰富^[5]。此外, 南极磷虾富含蛋白质和氨基酸, 同时含有虾青素、甲壳素等海洋活性成分^[6-8]。

热处理是南极磷虾产品深加工的必要工序, 周大勇^[9]发明的一种低氟南极磷虾去壳虾粉的制备方法中, 南极磷虾肉需经过 60~90 °C 热处理。但热处理也影响虾类产品的品质, 高翠竹等^[10]发现经由 85 °C 温度下热风处理南极磷虾肉 2 h, 此条件下与未经加热组相比油脂过氧化值、TBA 值、酸值均显著性增加, 表明热处理方式降低南极磷虾肉油脂品质。同时, 也有其他学者报道, 不同的热处理方法会加速消化过程中油脂的氧化, Sun 等^[11]研究了不同处理方法对猪肉在人体体外消化过程中脂质消化率和胆固醇氧化产物(COPs)形成的影响。分别用烤箱、煎锅、煮沸和微波方式将猪肉馅饼加热至内部温度约 85 °C, 然后用体外消化模型对猪肉肉饼的消化率进行评估, 发现与其他蒸煮方法相比, 微波加热消化后导致油脂的游离脂肪酸和硫代巴比妥酸反应性物质含量增多。而由热处理所导致南极磷油脂氧化的问题, 会不会在消化过程中加剧, 如何削弱这种氧化反应的产物影响目前尚未可知。

添加抗氧化剂是常用的食品生产加工过程中用来延缓氧化、延长食品保质期的有效手段。食用油脂中允许使用的合成抗氧化剂有叔丁基对苯二酚(TBHQ)、丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)和没食子酸丙酯(PG)等, 其中 TBHQ、BHA 和 BHT 被允许添加在坚果与籽类罐头、膨化食品、油炸面制品、方便米面食品及风干、烘干、压干水产品中^[12]。TBHQ 是《GB 2760-2014 食品安全国家标准食品添加剂使用标准》中规定, 允许使用的添加剂, 最大使用剂量为 0.2 g/kg^[13]。研究表明, TBHQ 的抗

氧化能力是 BHA 和 BHT 的 2~5 倍, 且在高温下较稳定^[14]。吴丹蕾等^[15]发现分别在 140、160 和 180 °C 下对菜籽油加热 30 min, 添加 TBHQ 会显著降低油脂的过氧化值, 对酸值和菜籽油感官品质无明显影响。

本实验构建体外模拟胃肠道消化模型, 以油脂的过氧化值、丙二醛含量、酸值、虾青素含量和脂肪酸组成为评价指标, 研究三种不同处理方法的南极磷虾肉油脂(未经任何处理的空白组虾肉油脂、热处理(85 °C)后的磷虾肉油脂和添加抗氧化剂热处理后的磷虾肉油脂)经胃道和胃肠道消化后氧化稳定性和营养成分的变化情况, 反映热处理对南极磷虾肉油脂消化特性的影响情况以及添加抗氧化剂是否是削弱油脂消化品质影响的防控办法, 以期为南极磷虾的加工利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

南极磷虾肉 辽宁省大连海洋渔业集团公司提供, 置于-20 °C 储存备用; 正己烷、氯仿、甲醇、氯化亚铁、硫氰酸钾、氢氧化钠、碱蓝 6B、硫代巴比妥酸、正丁醇、氢氧化钾、乙二胺四乙酸二钠、三氯化硼甲醇溶液 大连博诺生物化学试剂厂; TBHQ 浙江一诺生物科技有限公司; 磷酸二氢钾 天津市科密欧化学试剂有限公司; 脂肪酶(20000 U/g)、胆酸钠 美仑生物有限公司; 胃蛋白酶(400 U/mg protein)、虾青素标准品 Sigma 公司; 无水乙醇 辽宁泉瑞试剂有限公司; 以上试剂 均为分析纯; 胰酶(USP 级)、三氯乙酸(分析纯)、1,1,3,3-四乙氧基丙烷(分析纯)、正庚烷(色谱纯) 阿拉丁。

FD-1C-50 真空冷冻干燥机 北京博医康试验仪器; GFL-230 鼓风干燥箱 天津市莱玻特瑞仪器公司; V-1000 可见分光光度计 翱艺仪器(上海)公司; 6890N GC-5973 MSD 气质联用仪 安捷伦公司; 高效液相色谱仪 E2695 Waters 公司; BJ-800A 粉碎机 天津市泰斯特仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 南极磷虾肉的处理及虾油提取 将冷冻南极

磷虾肉于4℃解冻,沥水后进行三种不同的前处理:

空白组:虾肉捣碎平铺放至-80℃冰箱中预冻,冷冻干燥。

热处理组:虾肉捣碎后平铺于不锈钢盘中,放至85℃烘箱中加热2h,冷冻干燥。

热处理及抗氧化剂TBHQ预处理组:虾肉捣碎平铺称重记录,抗氧化剂添加方法如下^[16]:称取占虾肉质量5%的无水乙醇,按照国家食品添加剂使用标准中TBHQ的最大使用剂量(0.2 g/kg)将TBHQ溶于乙醇,均匀喷洒于虾肉表面;放至85℃烘箱中热处理2h,冷冻干燥。

取不同处理组的虾粉经由粉碎机粉碎得到均一细腻的南极磷虾粉,每次取100g备用提油。参考田创^[17]的方法,按料液比1:15(w/v)用正己烷和无水乙醇以2:1配比提取南极磷虾肉脂质,将混合液置于40℃恒温磁力搅拌器中搅拌浸提90min,浸提完成后静置过夜^[17]。取上清液进行抽滤,在40℃下真空旋转蒸发除去正己烷和乙醇溶液,用氮气吹干后得到南极磷虾肉油脂。

1.2.2 体外消化模型的建立

1.2.2.1 试剂配制 胃液:NaCl 3 g, KCl 1.06 g, CaCl₂·2H₂O 1.47 g, KH₂PO₄ 0.47 g, MgCl₂·6H₂O 0.74 g, 脂肪酶 5.6304 g, 胃蛋白酶 23.4612 g, 水 1 L。

肠液:胰酶 8 g, 胆酸钠 25 g, 水 1 L。

1.2.2.2 体外模拟消化实验 胃消化阶段:称取0.1~0.2 g油脂于50 mL离心管中,准确加入3 mL胃液,用1 mol/L NaHCO₃调pH至4.0左右,放至37℃、350 r/min摇床中振荡反应30 min。再用1 mol/L盐酸溶液调pH至2.0左右,放于37℃、350 r/min摇床中振荡反应30 min^[18]。

胃肠消化阶段:胃消化完成后,用1 mol/L NaHCO₃溶液将pH调至6.9,加入0.6 mL肠液,用氮气冲洗15 s,涡旋15 s,再用氮气冲洗15 s后密封,在37℃、350 r/min摇床中振荡反应120 min。

1.2.3 过氧化值的测定 参照《GB/T 5009.37-2003 食用植物油卫生标准的分析方法》中第二法—比色法测定试样中的过氧化物,在500 nm下测定橙红色硫氰酸铁配合物的吸光度,对照标准曲线计算样品的过氧化值^[19],实验所需标准曲线的回归方程为 $y=0.0493x-0.0138$, $R^2=0.997$ 。

1.2.4 丙二醛含量的测定 参照《GB 5009.181-2016 食品中丙二醛的测定》中分光光度法测定^[20],通过在532 nm测样品的吸光度,带入标准曲线中计算丙二醛含量,实验所需标准曲线的回归方程为 $y=0.1279x-0.0003$, $R^2=0.990$ 。

1.2.5 酸值的测定 参照《GB 5009.229-2016 食品安全国家标准食品中酸价的测定》中第三法,用热乙醇指示剂滴定法测定南极磷虾肉油脂的酸值^[21]。

1.2.6 虾青素含量的测定 虾青素标准曲线制备参

照宋玉昆^[22]的方法:准确称取2.5 mg虾青素标准品,加入10 mL色谱级丙酮充分溶解,移至25 mL棕色容量瓶中并用丙酮定容至刻度,此时虾青素溶液浓度为100 μg/mL为虾青素标准储备液。将虾青素标准储备液用色谱级丙酮稀释成浓度分别为1、2、3、4和5 μg/mL的标准工作液,现配现用。使用高效液相色谱仪进行检测,以虾青素浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线为 $y=99624x-37228$, $R^2=0.983$ 。

液相色谱条件参照刘晓桐等^[23]的方法:使用Waters e2695高效液相色谱仪进行样品分析,色谱柱为依利特C₁₈色谱柱(250 mm×4.6 mm×5 μm),检测器为紫外UV检测器;检测波长为478 nm;进样量10 μL;流速为1 mL/min,运行时间10 min;柱温为室温;流动相为甲醇:乙腈=90%:10%。

样品处理:向体外消化后的样品中加入5 mL氯仿溶液,涡旋60 s充分混匀,在4℃、2000×g的条件下离心6 min,将氯仿相移至15 mL离心管中,用氮气吹干得到消化后的油脂。虾青素的皂化参照宋玉昆^[22]的方法,向离心管中加入5 mL无水乙醇,再加入2 mL氢氧化钠-乙醇溶液(0.105 mol/L),用乙醇定容至10 mL,混合均匀。充氮密封。将离心管用锡纸避光,放至5℃冰箱中反应3.5 h。再加入2 mL磷酸-乙醇溶液(0.105 mol/L),混合均匀,5000 r/min离心10 min,取上清液,过0.22 μm滤膜后进行液相分析。虾青素含量计算公式如下:

$$X = \frac{(A + 37228) \times 12}{99624m}$$

式中:X表示试样虾青素含量,μg/g;A表示试样的峰面积,mAU×min;12表示虾青素测定体系总体积,mL;m表示油脂质量,g。

1.2.7 脂肪酸组成分析 脂肪酸的甲酯化参照阴法文^[24]的方法并略作修改:向体外消化后的样品中加入5 mL氯仿溶液,涡旋60 s充分混匀,在4℃、2000×g的条件下离心6 min,将氯仿相移至厌氧管中,用氮气吹干。取吹干油脂于厌氧管中,加入1 mL KOH-CH₃OH溶液(2 mol/L),密封后于85℃加热2 h进行皂化,皂化结束后趁热加入1.5 mL BF₃-CH₃OH溶液,在85℃水浴30 min;冷却后加入1 mL色谱级正庚烷,超声振荡5 min,再加入1 mL饱和NaCl溶液洗涤,振荡30 s,置于4℃冰箱静置分层后取上层液体进行气相色谱-质谱(GC-MS)分析。

GC-MS分析脂肪酸组成检测:参考阴法文^[24]的方法并略作修改。使用气质联用仪对样品进行分析,选用HP-5-MS毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)作为色谱柱。初始温度50℃,保持1 min,以50℃/min升高至170℃,以4℃/min升高至290℃,保持10 min。进样体积为5 μL,分流比50:1,使用氮气为载气。质谱分析采用EI源(70 eV),选取Scan模式,扫描范围50~550 m/z,溶剂延迟4 min。根据GC-MS中各

组分保留时间及质谱图,在 NIST08 库检索鉴定,通过归一法计算各脂肪酸的百分比。

1.3 数据处理

实验数据均以平均值 $\pm$ 标准偏差表示,并采用 SPSS 22.0 统计学软件对实验所得各组数据进行单因素方差分析(ANOVA 中的 Tukey),在 $P<0.05$ 时认为有统计学差异。

2 结果与分析

2.1 热处理及 TBHQ 对南极磷虾肉油脂消化过程中过氧化值的影响

将三种不同处理组的油脂在体外消化模型中经由胃消化和胃肠消化,用比色法测定消化前后油脂的过氧化值,结果如图 1 所示。

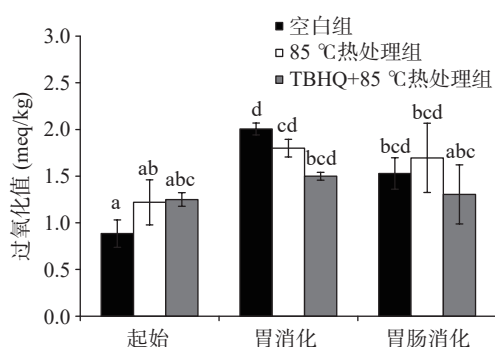


图 1 体外消化前后油脂过氧化值的变化

Fig.1 Changes in lipid peroxidation value before and after *in vitro* digestion

注:数据均为平均值, $n=3$,字母不同表示有显著性差异 ($P<0.05$),字母相同表示无显著性差异 ($P>0.05$);图 2~图 4 同。

过氧化值是衡量油脂氧化变质的重要指标之一,但过氧化物只是油脂氧化初期的产物,只能用来衡量油脂初期氧化酸败的程度^[25]。分析图 1 可知,经过胃消化和胃肠消化后的油脂,不同处理组过氧化值均有不同程度的上升。空白组油脂经胃消化后,过氧化值由 0.884 meq/kg 显著上升至 2.005 meq/kg ($P<0.05$),说明胃部的消化加速了油脂的初级氧化,这个结果可能是胃液中的各种无机盐和胃蛋白酶中的金属离子等导致的。胃肠消化后油脂过氧化值为 1.528 meq/kg,较起始状态过氧化值显著升高 ($P<0.05$),较胃消化过氧化值略有降低,可能是脂肪酶和胆酸盐加速了脂质的氧化进程,氢过氧化物生成的速度小于分解的速度,所以在胃肠消化过氧化值低于胃消化。85 °C 热处理组油脂经胃消化过氧化值由 1.219 meq/kg 显著升高至 1.799 meq/kg ($P<0.05$),胃肠消化后略有降低至 1.696 meq/kg,与空白组变化趋势相似。添加 TBHQ 组脂质起始、胃消化、胃肠消化的过氧化值均无显著差异 ($P>0.05$)。与 Larsson 等^[18]研究的鱼肝油及鱼肝油乳液体外消化过程中过氧化值变化趋势一致,均随体外消化过程的进行,油脂过氧化值水平升高,说明体外消化过程加速油脂的

初级氧化。

南极磷虾肉油脂体外消化的油脂氧化程度指标结果表明,空白组和 85 °C 热处理组油脂在起始、胃消化和胃肠消化的过氧化值无显著差异 ($P>0.05$),说明热处理对油脂消化过程中氢过氧化物含量无影响。比较 85 °C 热处理组和添加 TBHQ 热处理组在起始、胃消化和胃肠消化的过氧化值,发现热处理及 TBHQ 预处理组脂质在胃消化、胃肠消化过氧化值较 85 °C 处理组虽有略微下降,但二者相比无显著差异 ($P>0.05$),但 TBHQ 预处理组的起始、胃消化、胃肠消化的过氧化值均无显著差异 ($P>0.05$),说明 TBHQ 在胃消化、胃肠消化过程中具有一定的抗氧化作用,但在热处理条件下抗氧化效果并不显著,其抗氧化效果不足以抵消热处理的促氧化效果。

2.2 热处理及 TBHQ 对南极磷虾肉油脂消化过程中丙二醛的影响

将三种不同处理组的油脂在体外消化模型中经由胃消化和胃肠消化,用比色法测定消化前后油脂的丙二醛含量,体外消化前后虾肉油脂丙二醛含量的变化如图 2 所示。

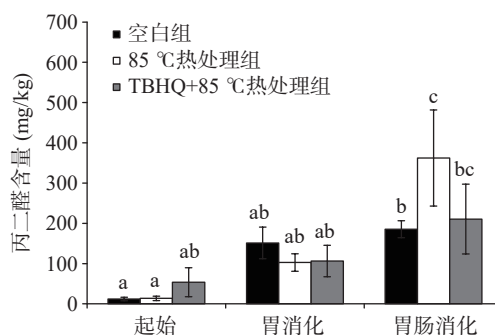


图 2 体外消化前后油脂丙二醛含量的变化

Fig.2 Changes in lipid malondialdehyde content before and after *in vitro* digestion

丙二醛是油脂氧化变质生成的过氧化脂质,在热、光、重金属等过氧化物分解因子存在下,进一步分解产生的一种醛类物质^[26]。其含量可以用来表征油脂次级氧化的程度。由图 2 可知,空白组、85 °C 热处理组和添加 TBHQ 热处理组油脂经过胃消化、胃肠消化,丙二醛含量均呈上升趋势。经由胃肠消化后的空白组、85 °C 热处理组丙二醛含量显著高于起始的丙二醛含量 ($P<0.05$)。空白组油脂经胃消化后丙二醛含量由 11.97 mg/kg 上升至 151.36 mg/kg,经胃肠消化后上升至 362.44 mg/kg; 85 °C 热处理组油脂经胃肠消化后丙二醛含量由起始的 13.67 mg/kg 升高至 362.44 mg/kg; 添加 TBHQ 热处理组油脂经胃消化和胃肠消化后丙二醛含量由 54.64 mg/kg 分别上升至 106.35、210.47 mg/kg。与 Larsson 等^[18]研究的鱼肝油及鱼肝油乳液体外消化过程中硫代巴比妥酸值变化趋势一致,均随体外消化过程的进行,油脂丙二醛含量升高,说明体外消化过程加速油脂的

氧化。同时,在文献 [27–30] 的研究中,均发现热处理会加速不同肉品如火鸡肉、猪肉、鸡肉消化过程的丙二醛含量,与本文实验结果相一致。

胃消化没有使不同处理组丙二醛含量有显著差异的原因可能是胃部消化系统脂肪酶含量低,不足以促使油脂次级氧化剧烈发生。经过胃肠消化反应后,丙二醛含量显著上升($P<0.05$),可能是胰脂肪酶和胆酸盐发挥了促氧化作用。比较分析胃肠消化后三种油脂的丙二醛含量变化,发现热处理导致丙二醛含量明显上升,促进油脂次级氧化程度加深,添加 TBHQ 能够有效抑制热处理后虾肉油脂的丙二醛生成,降低油脂丙二醛含量,使其与空白组相比无显著差异($P>0.05$)。目前普遍认为 TBHQ 的抗氧化机理与其它常用酚类抗氧化剂作用机理相同,主要表现为: TBHQ 作为自由基吸收剂提供氢质子与油脂自由基结合将其还原为甘三酯分子或与油脂过氧化自由基结合生成氢过氧化物以终止自由基链锁反应的传递,而生成的酚类自由基活性很低,可形成稳定的共振体或参与链终止反应,从而中断油脂的氧化^[31]。

2.3 热处理及 TBHQ 对南极磷虾肉油脂消化过程中酸值的影响

将三种不同处理组的油脂在体外消化模型中经胃消化和胃肠消化,用热乙醇滴定法测定消化前后油脂的酸值,体外消化前后南极磷虾肉油脂酸值的变化如图 3 所示。

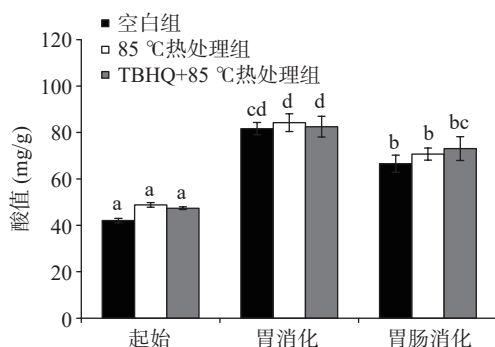


图 3 体外消化前后油脂酸值的变化

Fig.3 Changes in lipid acid value before and after *in vitro* digestion

酸值表示的是中和 1 g 脂肪中的游离脂肪酸所需要的氢氧化钠的毫克数^[32]。由图 3 可以看出,南极磷虾油脂酸值随着胃消化、胃肠消化作用,呈现先上升后下降的趋势,三种不同处理组油脂胃消化后的酸值水平均高于胃肠消化后的酸值水平,胃消化、胃肠消化后酸值水平均高于起始状态酸值。同时,三种不同处理组在同一消化环境下的酸值无组间差距,说明在体外消化过程中,热处理和 TBHQ 对油脂酸值无显著影响($P>0.05$)。Ju 等^[33]研究的大豆蛋白-花青素大豆油乳液体外消化过程后游离脂肪酸的含量随体外消化过程进行而增加,说明体外消化过程加速油脂水解生成游离脂肪酸,同本文研究结果一致。

胃消化后酸值显著上升($P<0.05$),表明游离脂肪

酸增多,且胃消化后油脂酸值水平高于胃肠消化后油脂酸值水平,推测可能的原因有以下两个;一是胃中的强酸环境对此过程有促进作用,导致游离脂肪酸增多,所以胃消化后的酸值上升程度非常明显,二是可能胃脂肪酶对脂肪进行特异性消化作用导致,且胃中的盐离子对此过程可能有协同作用。胃消化后的物质进入肠道,在胰脂肪酶和胆酸盐的作用下继续被消化。经过胃肠消化后油脂的酸值较起始状态有显著升高($P<0.05$),可能是肠道中的胰脂肪酶和胆酸盐发挥了作用,促使油脂发生水解。胃肠消化后酸值较胃消化后酸值水平低,可能是由于肠道较胃道 pH 变化使得中和 1 g 化学物质所需的氢氧化钾(KOH)的毫克数减少导致。

2.4 热处理及 TBHQ 对南极磷虾肉油脂消化过程中虾青素含量的影响

将三种不同处理组的油脂在体外消化模型中进行胃消化和胃肠消化,重提油脂,用高效液相色谱法测定虾青素含量的变化,结果如图 4 所示。

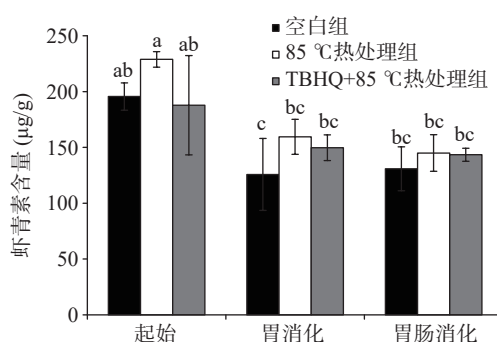


图 4 体外消化前后虾青素含量的变化

Fig.4 Changes in astaxanthin content before and after *in vitro* digestion

虾青素是一种萜烯类不饱和化合物,具有很长的共轭双键,且含有不饱和酮基和羟基。虾青素的抗氧化能力极强,且是一种的天然抗氧化剂,虾青素稳定性不高,易氧化、易见光分解。在南极磷虾中主要以虾青素酯的形式存在,而酯化的虾青素更加稳定。分析图 4 可知,起始阶段三组不同处理组油脂的虾青素含量并无显著差异($P>0.05$),经过胃消化、胃肠消化后空白组和 85 °C 处理组油脂虾青素含量显著降低($P<0.05$),TBHQ 预处理组油脂虾青素也略有降低,这可能是虾青素在胃消化、胃肠消化过程中能够有效淬灭单线态氧、清除自由基、中止自由基链式反应、抑制油脂过氧化,导致自身消耗所致^[34]。

Nuntarat 等^[35]观察到虾青素保留率随着储存时间和温度的增加而降低。与低温(5、25 和 37 °C)相比,在高温(55 和 70 °C)条件下的虾青素保留率较低,且虾青素降解速率随贮藏温度的升高而增大。

2.5 热处理及 TBHQ 对南极磷虾肉油脂消化过程中脂肪酸组成的影响

三种不同处理组的油脂在体外消化模型中进行

表 1 体外消化前后脂肪酸组成的变化
Table 1 Changes in fatty acid composition before and after *in vitro* digestion

脂肪酸组成	起始			胃消化			胃肠消化		
	空白	85 ℃处理组	TBHQ处理组	空白	85 ℃处理组	TBHQ处理组	空白	85 ℃处理组	TBHQ处理组
C12:0	0.175±0.004 ^a	0.173±0.001 ^a	0.000±0.000 ^b	0.113±0.008 ^a	0.127±0.009 ^a	0.148±0.055 ^a	0.135±0.032 ^a	0.095±0.082 ^{ab}	0.140±0.008 ^a
C13:0	0.011±0.01 ^{ab}	0.022±0.007 ^a	0.000±0.000 ^b	0.028±0.002 ^a	0.022±0.002 ^a	0.015±0.014 ^{ab}	0.020±0.006 ^a	0.000±0.000 ^b	0.025±0.003 ^a
C14:0	3.915±0.404 ^a	4.173±0.019 ^a	3.937±0.01 ^a	3.944±0.231 ^a	4.078±0.074 ^a	3.891±0.132 ^a	3.513±0.533 ^{ab}	2.417±0.274 ^c	3.047±0.038 ^{bc}
C15:0	0.617±0.009 ^{bc}	0.692±0.028 ^{ab}	0.787±0.064 ^a	0.508±0.025 ^c	0.508±0.014 ^c	0.638±0.112 ^{bc}	0.655±0.023 ^{ab}	0.671±0.017 ^{ab}	0.576±0.049 ^{bc}
C16:0	17.637±0.094 ^a	17.779±0.402 ^a	15.684±0.55 ^{ab}	17.075±0.841 ^a	16.784±0.313 ^a	17.008±0.63 ^a	15.960±3.051 ^{ab}	9.642±0.772 ^c	13.342±0.186 ^b
C16:1	5.502±1.12 ^{ab}	5.849±1.219 ^{ab}	4.844±0.295 ^{ab}	6.332±0.273 ^a	6.36±0.222 ^a	6.051±0.318 ^{ab}	6.252±0.265 ^{ab}	4.918±0.189 ^{ab}	4.573±0.324 ^b
C16:2	0.353±0.024 ^a	0.118±0.205 ^a	0.402±0.038 ^a	0.404±0.017 ^a	0.139±0.241 ^a	0.317±0.192 ^a	0.377±0.008 ^a	0.383±0.013 ^a	0.241±0.209 ^a
C17:0	0.888±0.133 ^{ab}	0.845±0.085 ^{ab}	0.836±0.074 ^{ab}	0.923±0.049 ^a	0.912±0.03 ^{ab}	0.902±0.014 ^{ab}	0.725±0.242 ^{ab}	0.359±0.013 ^c	0.602±0.139 ^{bc}
C17:1	0.256±0.048 ^a	0.241±0.007 ^a	0.304±0.028 ^a	0.263±0.016 ^a	0.242±0.023 ^a	0.262±0.036 ^a	0.251±0.011 ^a	0.301±0.003 ^a	0.264±0.027 ^a
C18:0	2.332±0.031 ^a	2.255±0.039 ^a	1.421±0.066 ^{bc}	2.262±0.084 ^a	2.325±0.05 ^a	2.328±0.197 ^a	2.194±0.49 ^a	1.316±0.040 ^c	1.900±0.050 ^{ab}
C18:1	20.874±0.419 ^{bc}	21.677±0.059 ^{abc}	23.771±0.569 ^a	21.128±0.55 ^{bc}	20.2±1.594 ^c	20.535±0.183 ^c	20.834±0.588 ^{bc}	22.904±0.512 ^{ab}	20.582±1.248 ^c
C18:2	2.153±0.042 ^b	2.093±0.006 ^b	2.667±0.142 ^a	2.496±0.208 ^{ab}	2.291±0.202 ^{ab}	2.308±0.101 ^{ab}	2.399±0.081 ^{ab}	2.582±0.167 ^a	2.348±0.176 ^{ab}
C18:3	1.481±0.204 ^{ab}	1.328±0.192 ^b	1.074±0.082 ^b	1.897±0.534 ^{ab}	1.952±0.759 ^{ab}	2.557±0.059 ^a	1.156±0.061 ^b	1.901±0.69 ^{ab}	1.581±0.449 ^{ab}
C20:0	1.011±1.469 ^{ab}	0.84±1.155 ^{ab}	1.338±0.384 ^{ab}	0.094±0.033 ^b	0.12±0.045 ^b	0.191±0.062 ^b	0.186±0.026 ^b	2.265±0.332 ^a	1.778±0.038 ^{ab}
C20:1	0.84±0.128 ^a	0.891±0.015 ^a	1.066±0.145 ^a	0.703±0.013 ^a	0.481±0.417 ^a	0.511±0.443 ^a	0.710±0.035 ^a	0.933±0.069 ^a	0.778±0.059 ^a
C20:4	1.418±0.083 ^a	1.287±0.003 ^a	1.656±0.464 ^a	1.413±0.032 ^a	1.753±0.409 ^a	2.133±0.694 ^a	1.437±0.126 ^a	1.786±0.141 ^a	1.573±0.305 ^a
C20:5	19.238±0.768 ^b	18.868±0.109 ^b	20.504±0.051 ^{ab}	19.437±1.602 ^b	19.895±1.27 ^b	19.929±1.489 ^b	21.148±1.145 ^{ab}	23.071±0.607 ^a	22.757±0.301 ^a
C22:0	0.076±0.065 ^{ab}	0.100±0.014 ^{ab}	0.000±0.000 ^b	0.124±0.019 ^{ab}	0.180±0.048 ^{ab}	0.287±0.197 ^a	0.079±0.070 ^{ab}	0.074±0.064 ^{ab}	0.068±0.064 ^{ab}
C22:1	1.580±0.219 ^a	1.568±0.026 ^a	1.67±0.229 ^a	1.328±0.019 ^a	1.397±0.063 ^a	1.474±0.229 ^a	1.286±0.087 ^a	1.482±0.003 ^a	1.286±0.138 ^a
C22:6	18.459±1.203 ^{abc}	18.05±0.573 ^{bc}	16.461±0.208 ^c	18.284±0.858 ^{bc}	18.915±0.793 ^{abc}	17.813±0.674 ^c	19.629±2.29 ^{abc}	21.69±0.588 ^a	21.304±1.774 ^{ab}
C23:0	0.415±0.056 ^a	0.356±0.003 ^a	0.388±0.238 ^a	0.432±0.035 ^a	0.429±0.032 ^a	0.374±0.011 ^a	0.388±0.026 ^a	0.408±0.015 ^a	0.394±0.034 ^a
C24:1	0.771±0.206 ^b	0.797±0.065 ^b	1.191±0.201 ^a	0.812±0.048 ^b	0.89±0.063 ^{ab}	0.769±0.095 ^b	0.665±0.083 ^b	0.802±0.084 ^b	0.841±0.069 ^b
SFA	27.077±2.126 ^a	27.233±1.714 ^a	24.39±0.21 ^{ab}	25.503±1.175 ^{ab}	25.485±0.349 ^{ab}	25.781±0.884 ^{ab}	23.856±4.378 ^{ab}	17.246±0.831 ^c	21.872±0.193 ^{bc}
MUFA	29.822±0.101 ^a	31.023±1.047 ^a	32.847±0.317 ^a	30.565±0.907 ^a	29.569±2.238 ^a	29.601±0.566 ^a	29.998±0.887 ^a	31.341±0.314 ^a	28.324±1.826 ^a
PUFA	43.101±2.025 ^c	41.744±0.666 ^c	42.763±0.107 ^c	43.932±2.031 ^c	44.945±2.301 ^{bc}	45.057±1.677 ^{bc}	46.147±3.494 ^{abc}	51.414±0.517 ^a	49.803±1.899 ^{ab}

注: 数据均为平均值±标准差, n=3, 同一行字母不同表示有显著性差异($P<0.05$); 字母相同表示无显著性差异($P>0.05$)。

胃消化和胃肠消化, 重提油脂, 脂肪酸组成变化结果如表 1 所示。

分析表 1 数据可知, 三种不同处理组油脂起始阶段和胃消化后饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸占比无显著性差异($P>0.05$), 胃消化和胃肠消化后饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸占比无显著差异($P>0.05$)。三种不同处理组油脂的单不饱和脂肪酸在体外消化过程中无明显变化($P>0.05$), 热处理或添加抗氧化剂对单不饱和脂肪酸占比无影响。说明热处理和 TBHQ 添加对南极磷虾肉油脂的消化过程脂肪酸组成并无显著作用。

3 结论

南极磷虾肉油脂体外消化过程中油脂氧化程度指标和营养成分变化结果表明: 空白组油脂的过氧化值、酸值、丙二醛含量经胃肠消化后显著提高($P<0.05$), 虾青素含量显著下降($P<0.05$), 脂肪酸组成无显著变化($P>0.05$), 说明胃肠消化过程可以加速油脂初级氧化、次级氧化进程, 并且伴随着加速游离脂肪酸产生和虾青素的抑制脂质过氧化, 导致虾青素含量的减少; 85 ℃ 热处理组油脂经胃肠消化后的过氧化值、丙二醛含量、酸值、虾青素含量和脂肪酸组成变化趋势与空白组基本保持一致。但与空白组相比, 85 ℃ 热处理组经胃肠消化后丙二醛含量显著高于空白组($P<0.05$), 说明 85 ℃ 热处理加速了油脂消

化的次级氧化进程; 添加抗氧化剂 TBHQ 预处理组油脂过氧化值和丙二醛含量较起始无显著变化, 表明添加抗氧化剂 TBHQ 可以有效延缓油脂在胃肠消化中的初级、次级氧化反应, 但对游离脂肪酸产生和虾青素含量下降无作用; 热处理和 TBHQ 添加后模拟体外消化过程对南极磷虾肉油脂饱和脂肪酸比和不饱和脂肪酸比例无显著影响。本研究证明了消化过程对南极磷虾肉油脂的氧化促进作用, 同时探讨了热处理对南极磷虾肉油脂在消化过程中的氧化加剧, 以及 TBHQ 在热处理和消化过程的抗氧化作用, 为热处理南极磷虾肉产品的消化特性解析及防控办法提供理论依据。

参考文献

[1] KWANTES J M, GRUNDMANN O. A brief review of krill oil history, research, and the commercial market[J]. *Journal of Dietary Supplements*, 2015, 12(1): 23–35.

[2] 孙伟红, 邢丽红, 冷凯良, 等. 高效液相色谱法测定南极磷虾及其制品中虾青素的含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(4): 6. [SUN Weihong, XING Lihong, LENG Kailang, et al. Determination of astaxanthin in krill and its products by high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2017, 8(4): 6.]

[3] 孙松, 杨光. 南极生物圈的基石——南极磷虾[J]. *人与生物圈*, 2017(1): 4. [SUN Song, YANG Guang. The cornerstone of

- Antarctic biosphere—Antarctic krill[J]. *Man and Biosphere*, 2017(1): 4.]
- [4] 刘永新, 李梦龙, 方辉, 等. 南极磷虾的资源概况与生态系统功能[J]. *水产学杂志*, 2019(1): 6. [LIU Yongxin, LI Menglong, FANG Hui, et al. Resource survey and ecosystem function of Antarctic krill[J]. *Chinese Journal of Fisheries*, 2019(1): 6.]
- [5] 聂玉晨, 张波, 赵宪勇, 等. 南极磷虾 (*Euphausia superba*) 脂肪与蛋白含量的季节变化[J]. *渔业科学进展*, 2016, 37(3): 1–8. [NIE Yuchen, ZHANG Bo, ZHAO Xianyong, et al. Seasonal variation of fat and protein contents in *Euphausia superba*[J]. *Advances in Fishery Science*, 2016, 37(3): 1–8.]
- [6] TAKAICHI S, MATSUI K, NAKAMURA M, et al. Fatty acids of astaxanthin esters in krill determined by mild mass spectrometry[J]. *Comparative Biochemistry & Physiology Part B*, 2003, 136(2): 317–322.
- [7] WANG Y, WANG S, WANG J, et al. Preparation and anti-osteoporotic activities *in vivo* of phosphorylated peptides from Antarctic krill (*Euphausia superba*)[J]. *Peptides*, 2015, 68: 239–245.
- [8] WINTHER B, HOEM N, BERGE K, et al. Elucidation of phosphatidylcholine composition in krill oil extracted from *Euphausia superba*[J]. *Lipids*, 2011, 46(1): 25–36.
- [9] 周大勇. 一种低氟南极磷虾去壳虾粉的制备方法: 中国, CN201410627559.7[P]. 2015-03-04. [ZHOU Dayong. A preparation method of dehulled shrimp powder of low-fluorinated Antarctic krill: China, 201410627559.7[P]. 2015-03-04.]
- [10] 高翠竹, 詹宏磊, 刘冰南, 等. 热风干燥加工对南极磷虾肉脂质品质的影响[J]. *食品工业*, 2021, 42(1): 6. [GAO Cuizhu, ZHAN Honglei, LIU Bingnan, et al. Effects of hot air drying on lipid quality of meat of Antarctic krill[J]. *Food Industry*, 2021, 42(1): 6.]
- [11] SUN J H, LEE S Y, MOON S S, et al. *In vitro* effects of cooking methods on digestibility of lipids and formation of cholesterol oxidation products in pork[J]. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, 2014, 34(3): 280–286.
- [12] 左玉, 张国娟, 惠芳, 等. 食品抗氧化剂的研究进展[J]. *粮食与油脂*, 2018, 31(5): 1–3. [ZUO Yu, ZHANG Guojuan, HUI Fang, et al. Research progress of food antioxidants[J]. *Cereals & Oils*, 2018, 31(5): 1–3.]
- [13] 陈华凤. 油脂中抗氧化剂 BHT、TBHQ 及其转化产物的研究[J]. *质量技术监督研究*, 2018(4): 16–19. [CHEN Huafeng. Study on antioxidant BHT and TBHQ in oil and their transformation products[J]. *Quality and Technical Supervision Research*, 2018(4): 16–19.]
- [14] 姚强. 食用油脂中合成抗氧化剂的检测分析研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(15): 5104–5110. [YAO Qiang. Research progress in detection and analysis of synthetic antioxidants in edible oils and fats[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2019, 10(15): 5104–5110.]
- [15] 吴丹蕾, 李琳琳, 李文青, 等. TBHQ 对菜籽油热加工过程中的品质影响研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44(3): 94–98. [WU Danlei, LI Linlin, LI Wenqing, et al. Effect of TBHQ on quality of rapeseed oil during thermal processing[J]. *China Oils and Fats*, 2019, 44(3): 94–98.]
- [16] 刘梦, 史智佳, 贡慧, 等. 天然抗氧化剂对不同热加工方式牛肉制品脂肪氧化的影响[J]. *肉类研究*, 2017, 31(12): 17–22. [LIU Meng, SHI Zhijia, GONG Hui, et al. Effects of natural antioxidants on lipid oxidation of beef products under different thermal processing methods[J]. *Meat Research*, 2017, 31(12): 17–22.]
- [17] 田创. 南极磷虾油提取工艺的研究[D]. 辽宁: 大连工业大学, 2013. [TIAN Chuang. Study on the extraction process of Antarctic krill oil[D]. Liaoning: Dalian University of Technology, 2013.]
- [18] LARSSON K, CAVONIUS L, ALMINGER M, et al. Oxidation of cod liver oil during gastrointestinal *in vitro* digestion[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2012, 60(30): 7556–7564.
- [19] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.37-2003 食用植物油卫生标准的分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003. [Ministry of Health of the People's Republic of China. GB/T 5009.37-2003 Analytical methods for edible vegetable oil sanitation standards[S]. Beijing: China Standard Publishing House, 2003.]
- [20] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.181-2016 食品安全国家标准 食品中丙二醛的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 5009.181-2016 Food Safety National Standard for the determination of malondialdehyde in food[S]. Beijing: China Standard Publishing House, 2016.]
- [21] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.229-2016 食品安全国家标准 食品中酸价的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 5009.229-2016 National Standard for food safety. Determination of acid value in food[S]. Beijing: China Standard Publishing House, 2016.]
- [22] 宋玉昆. 南极磷虾油高真空脱溶及其虾青素贮藏稳定性研究[D]. 辽宁: 大连工业大学, 2015. [SONG Yukun. High vacuum desolvation of Antarctic krill oil and its storage stability of astaxanthin[D]. Liaoning: Dalian University of Technology, 2015.]
- [23] 刘晓桐, 孙欣宇, 刘玥, 等. 诱变筛选高产虾青素法夫酵母及发酵条件优化[J]. *大连工业大学学报*, 2021, 40(6): 396–400. [LIU Xiaotong, SUN Xinyu, LIU Yue, et al. Screening of high astaxanthin producing faff yeast by mutagenesis and optimization of fermentation conditions[J]. *Journal of Dalian Institute of Technology*, 2021, 40(6): 396–400.]
- [24] 阴法文. 南极磷虾油中磷脂的储藏稳定性及氟的赋存形态研究[D]. 辽宁: 大连工业大学, 2015. [YIN Fawen. Storage stability of phospholipids in Antarctic krill oil and the fluorine fugitive morphology[D]. Liaoning: Dalian University of Technology, 2015.]
- [25] 朱加虹. 浅谈油脂酸败及其过氧化值测定[J]. *食品工业*, 2001(3): 3. [ZHU Jiahong. Discussion on rancidity and peroxide value determination of oil[J]. *Food Industry*, 2001(3): 3.]
- [26] 张荣华, 赵士权, 林明珠, 等. 腌腊肉制品中丙二醛测定方法的探讨[J]. *中国食品卫生杂志*, 2001(4): 16–17. [ZHANG Ronghua, ZHAO Shiquan, LIN Mingzhu, et al. Determination of malondialdehyde in preserved meat[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2001(4): 16–17.]

- [27] KUFFA M, PRIESBE T J, KRUEGER C G, et al. Ability of dietary antioxidants to affect lipid oxidation of cooked turkey meat in a simulated stomach and blood lipids after a meal[J]. *Journal of Functional Foods*, 2009, 1(2): 208–216.
- [28] HECKE T V, WOUTERS A, ROMBOUTS C, et al. Reducing compounds equivocally influence oxidation during digestion of a high-fat beef product, which promotes cytotoxicity in colorectal carcinoma cell lines[J]. *J Agric Food Chem*, 2016: 1600–1609.
- [29] VAN HECKE T, HO P L, GOETHALS S, et al. The potential of herbs and spices to reduce lipid oxidation during heating and gastrointestinal digestion of a beef product[J]. *Food Research International*, 2017, 102(Dec.): 785–792.
- [30] RYSMAN T, HECKE T V, SMET S D, et al. Ascorbate and apple phenolics affect protein oxidation in emulsion-type sausages during storage and *in vitro* digestion[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2016: acs.jafc. 6b00437.
- [31] 刘翠芳. 加热体系中特丁基对苯二酚(TBHQ)的迁移与转化规律及其抗氧化机理研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2013.
- [32] 刘翠芳. Migration and transformation of tertiary butylhydroquinone (TBHQ) in heated systems and its antioxidant mechanism[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2013.]
- [32] 刘晓红. 酸值测定的简化算法[J]. *江西化工*, 1998(2): 2.
- [32] LIU XiaoHong. Simplified calculation method for acid value determination[J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 1998(2): 2.]
- [33] JU M, ZHU G, HUANG G, et al. A novel pickering emulsion produced using soy protein-anthocyanin complex nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 99: 105329.
- [34] 张舟艺, 曲雪峰, 胡文力, 等. 虾青素的检测及生物活性研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(5): 8. [ZHANG Zhouyi, QU Xuefeng, HU Wenli, et al. Research progress in detection and bioactivity of astaxanthin[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 11(5): 8.]
- [35] NUNTARAT B A, SMRITI S A, MUHAMMAD B S, et al. Influence of whey protein-xanthan gum stabilized emulsion on stability and *in vitro* digestibility of encapsulated astaxanthin-Science-Direct[J]. *Journal of Food Engineering*, 2020, 272: 109859.