

南极磷虾油磷脂富集工艺的优化

张 千,俞存兵,余奕珂,胥亚夫,吕 晶

(辽渔集团有限公司,辽宁大连116113)

摘要:借鉴水化脱胶原理,对南极磷虾油磷脂富集工艺进行优化。通过单因素实验考察了反应溶液类型、质量分数、加入量,反应温度,反应时间及搅拌速度对南极磷虾油磷脂富集效果及富集后各功能成分的影响,得到南极磷虾油磷脂富集的最佳工艺条件为南极磷虾油中加入4倍南极磷虾油磷脂量的2%柠檬酸溶液、反应温度60℃、搅拌速度60 r/min、反应时间30 min。在最佳条件下磷脂富集效果明显,分离得到的磷脂溶液经冻干后磷脂含量可达70.78%,EPA和DHA含量分别为151.93 mg/g和113.70 mg/g;而分离得到的甘油三酯中虾青素含量最高可达780.49 mg/kg。

关键词:南极磷虾油;磷脂富集;甘油三酯

中图分类号:TS225.24;O657.71 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)09-0011-04

Optimization of enrichment process of phospholipids in Antarctic krill oil

ZHANG Qian, YU Cunbing, YU Yike, XU Yafu, LÜ Jing

(Liaoyu Group Co., Ltd., Dalian 116113, Liaoning, China)

Abstract: Based on the principle of hydration degumming, the enrichment process of phospholipids in Antarctic krill oil was optimized. The effects of types, mass fraction and amount of reaction solution, reaction temperature, reaction time and stirring speed on the enrichment effect of phospholipid in krill oil and the functional components after enrichment were investigated by single factor experiment. The optimal process conditions for the enrichment of phospholipids in krill oil were obtained as follows: adding 2% citric acid solution with four times amount of phospholipids in the krill oil, reaction temperature 60℃, stirring speed 60 r/min, and reaction time 30 min. Under these conditions, the enrichment effect of phospholipids was obvious, and the lyophilized phospholipid solution contained 70.78% phospholipids, 151.93 mg/g EPA and 113.70 mg/g DHA respectively, and the highest content of astaxanthin in the triglyceride was 780.49 mg/kg.

Key words: Antarctic krill oil; phospholipids enrichment; triglyceride

南极磷虾油是南极磷虾相关产品中营养功效和附加值都很高的产品,其主要营养成分是磷脂、DHA、EPA、虾青素等^[1-2],在预防心血管疾病、促进大脑发育、延缓衰老、缓解痛风和类风湿关节炎等^[3-5]方面具有显著功效。

磷脂是南极磷虾油中的主要功效成分,且磷虾油中的EPA、DHA(*Omega*-3脂肪酸)大部分以磷脂形式存在,因此磷虾油中多数功效成分含量与磷

脂含量呈正相关关系。但磷虾油中除磷脂外,还含有大量的甘油三酯,呈液体油脂状态,只能用于油剂、胶囊剂等少数剂型,限制了其应用范围,如将磷虾油中磷脂与甘油三酯分离,则不仅能极大程度地提高磷脂EPA、DHA、虾青素等功效成分含量,并且得到的产物也可应用于水剂、膏剂、粉剂、片剂等不同剂型领域,扩大磷虾油产品的应用范围。

目前磷脂的富集方法主要是有机溶剂萃取法、色谱分离法及超临界萃取法等。有机溶剂萃取法容易造成有机溶剂残留,且危险性高、容易对人体造成危害,工业化生产要求条件高;色谱分离法和超临界萃取法所需设备比较昂贵,生产成本低,加工量小,不易于工业化生产^[6]。

食用油生产过程中的水化脱胶是脱除油脂中

收稿日期:2020-11-19;修回日期:2020-12-23

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC1406806)

作者简介:张 千(1982),男,工程师,硕士,主要从事南极磷虾产品的开发工作(E-mail)dabaozhang5@163.com。

通信作者:俞存兵,工程师(E-mail)chaoren502@qq.com。

包含磷脂在内的胶体物质,具有无有机溶剂残留、工艺简单、方法灵活、能耗低、成本低等优点,是植物油脂精炼的主要工序之一^[7],但很少应用于动物油脂中。

本研究借鉴水化脱胶的原理,对南极磷虾油磷脂富集技术进行研究,通过对反应溶液类型、质量分数、加入量,反应温度,搅拌速度,反应时间等条件的优化,确定技术路线,解决传统磷脂富集方法所带来的各种缺点,开发出无有机溶剂残留、磷脂含量可控、工艺简便、生产成本低、易于工业化生产的磷脂富集新工艺,从而获得不同磷脂含量的南极磷虾油,以期丰富南极磷虾油产品种类。

1 材料与方法

1.1 实验材料

南极磷虾油,辽渔集团有限公司技术中心。柠檬酸,潍坊英轩实业有限公司;硅酸钠,天津科密欧化学试剂有限公司。

HH-WO 智能油浴锅、RE-2000E 旋转蒸发器,巩义市予华仪器有限责任公司;COOLPEX 微波消解仪,上海屹尧仪器科技发展有限公司;7890B 气相色谱仪,安捷伦科技有限公司;UV-7150 紫外可见分光光度计,岛津公司。

1.2 实验方法

1.2.1 南极磷虾油磷脂富集工艺

将南极磷虾油与反应溶液按比例混合,在一定温度条件下,搅拌反应一定时间,然后于分液漏斗静置 4 h,分离即得到下层的磷脂溶液和上层的甘油三酯。

将分离得到的磷脂溶液在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、10 Pa 低温真空条件下干燥 48 h,即得南极磷虾油脱水磷脂。

1.2.2 测定方法

磷脂含量测定,参照 GB/T 5537—2008;虾青素含量测定,参照美国药典 USP 37-NF32;EPA、DHA 含量测定,参照 GB 5009.168—2016;总脂肪含量测定,参照 GB 5009.6—2016。

2 结果与分析

2.1 反应溶液类型、质量分数及加入量优化

在反应温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应速度 60 r/min、反应时间 90 min 条件下,分别考察了水、柠檬酸溶液、硅酸钠溶液作为反应溶液对南极磷虾油磷脂(简称虾油磷脂)富集效果的影响,考察反应溶液加入量分别为虾油磷脂量的 2、4 倍,其中加入的柠檬酸溶液质量分数分别为 1%、2%、2.5%、3%、5%,硅酸钠溶液质量分数分别为 25%、50%,观察虾油磷脂的富集效果,结果见表 1。

表 1 反应溶液类型、质量分数、加入量对虾油磷脂富集效果的影响

反应溶液	质量分数/%	加入量(倍)	富集效果
水		2	无磷脂富集
水		4	无磷脂富集
柠檬酸溶液	1	2	无磷脂富集
柠檬酸溶液	1	4	效果差,分层不好
柠檬酸溶液	2	2	效果差,分层不好
柠檬酸溶液	2	4	分层好,流动性好
柠檬酸溶液	2.5	2	效果差,分层不好
柠檬酸溶液	2.5	4	分层好,流动性好
柠檬酸溶液	3	2	效果差,分层不好
柠檬酸溶液	3	4	分层好,流动性好
柠檬酸溶液	5	2	效果差,分层不好
柠檬酸溶液	5	4	分层好,流动性好
硅酸钠溶液	25	4	无磷脂富集
硅酸钠溶液	50	4	无磷脂富集

由表 1 可以看出:柠檬酸溶液质量分数大于等于 2%、加入量为虾油磷脂量的 4 倍时磷脂富集效果均很好,分层明显,界限分明;而加水或加硅酸钠溶液则会使虾油发生乳化现象,无磷脂富集效果。

柠檬酸质量分数(加入量为 4 倍虾油磷脂量)对分离得到的磷脂溶液和甘油三酯中功能成分的影响结果见表 2。

表 2 柠檬酸质量分数对磷脂溶液和甘油三酯中功能成分的影响

柠檬酸质量分数/%	磷脂溶液			甘油三酯	
	磷脂/%	EPA/(mg/g)	DHA/(mg/g)	虾青素/(mg/kg)	总脂肪/%
2.0	19.97	75.06	44.57	681.35	99.59
2.5	19.36	73.66	44.30	672.61	99.32
3.0	19.41	72.54	43.48	630.42	99.84
5.0	18.62	71.38	41.57	617.63	99.61

从表 2 可看出:柠檬酸质量分数的提高使磷脂溶液中磷脂、EPA 和 DHA 含量略有降低,但影响不大;而柠檬酸质量分数的提高使甘油三酯中虾青素含量明显降低;而且柠檬酸质量分数过高还会导致磷脂溶液颜色变深,同时也会增加成本。因此,确定最佳的虾油磷脂富集工艺的反应溶液为 2% 柠檬酸溶液,加入量为 4 倍虾油磷脂量。

2.2 反应温度优化

在采用 2% 柠檬酸溶液为反应溶液、加入量为 4 倍虾油磷脂量,搅拌速度 60 r/min,反应时间 90 min 条件下,考察反应温度对虾油磷脂富集效果的影响,结果见表 3。

表3 反应温度对虾油磷脂富集效果的影响

反应温度/℃	富集效果
20	效果差,发生乳化现象
30	效果差,发生乳化现象
40	流动性差,分层不彻底
50	流动性一般,分层不彻底
60	分层好,流动性好
70	分层好,流动性好
80	分层好,流动性好

由表3可以看出:反应温度过低会发生乳化现象,导致甘油三酯无法从磷脂溶液中分离;而反应温度越高磷脂富集的效果越好,磷脂溶液和甘油三酯分层越彻底,分离的磷脂溶液的流动性也越好。

反应温度对分离得到的磷脂溶液和甘油三酯中功能成分的影响结果见表4。

表4 反应温度对磷脂溶液和甘油三酯中功能成分的影响

反应温度/℃	磷脂溶液			甘油三酯	
	磷脂/%	EPA/(mg/g)	DHA/(mg/g)	虾青素/(mg/kg)	总脂肪/%
60	20.63	77.25	43.92	692.14	98.95
70	20.72	72.64	41.36	638.11	99.15
80	20.16	72.29	40.73	584.37	99.40

由表4可知,反应温度对磷脂和总脂肪的影响不大,而对EPA、DHA和虾青素这些易氧化的功能成分有一定影响,温度越高,功能成分损失越大,尤其以虾青素损失最大,同时温度过高也会增加能耗。因此,确定虾油磷脂富集工艺的最佳反应温度为60℃。

2.3 反应时间优化

在采用2%柠檬酸溶液为反应溶液、加入量为4倍虾油磷脂量,反应温度60℃,搅拌速度60 r/min条件下,考察反应时间对虾油磷脂富集效果的影响,结果见表5。

表5 反应时间对虾油磷脂富集效果的影响

反应时间/min	富集效果
15	磷脂富集不完全,流动性差,分层不彻底
30	磷脂富集完全,流动性好,分层效果好
40	磷脂富集完全,流动性好,分层效果好
50	磷脂富集完全,流动性好,分层效果好
60	磷脂富集完全,流动性好,分层效果好
90	磷脂富集完全,流动性好,分层效果好
120	磷脂富集完全,流动性好,分层效果好

由表5可以看出:反应时间过短,磷脂富集不完全;而反应时间大于等于30 min均能满足虾油磷脂和甘油三酯分离的要求,且效果很好。

反应时间对分离得到的磷脂溶液和甘油三酯中功能成分的影响结果见表6。

表6 反应时间对磷脂溶液和甘油三酯中功能成分的影响

反应时间/min	磷脂溶液			甘油三酯	
	磷脂/%	EPA/(mg/g)	DHA/(mg/g)	虾青素/(mg/kg)	总脂肪/%
30	22.94	85.43	56.12	895.43	99.35
60	22.63	83.67	54.88	841.86	99.41
90	21.76	79.39	51.77	741.26	98.60
120	21.17	73.93	47.31	638.61	99.74

由表6可知,反应时间对磷脂和总脂肪的影响不大,而对EPA、DHA和虾青素这些易氧化的功能成分有一定影响,时间越长,功能成分损失越大,以虾青素损失最大,同时反应时间过长也会增加能耗。因此,在保证磷脂富集效果的前提下,反应时间越短越好,所以确定最佳反应时间为30 min。

2.4 搅拌速度优化

在采用2%柠檬酸溶液为反应溶液、加入量为4倍虾油磷脂量,反应温度60℃,反应时间30 min条件下,考察搅拌速度对虾油磷脂富集效果的影响,结果见表7。

表7 搅拌速度对虾油磷脂富集效果的影响

搅拌速度/(r/min)	富集效果
40	磷脂富集不完全,流动性差,分层不彻底
60	磷脂富集完全,流动性好,分层效果好
90	磷脂富集完全,流动性好,分层效果好
120	效果差,发生乳化现象

由表7可以看出:搅拌速度过低,反应溶液与虾油接触不充分,达不到良好的磷脂富集效果;搅拌速度达到一定程度,会使反应溶液和虾油接触更充分,起到更好的磷脂富集效果;但是搅拌速度过高,由于虾油磷脂的“双亲”特性,会使虾油和反应溶液“互溶”,发生乳化现象,导致难以分离。

搅拌速度对分离得到的磷脂溶液和甘油三酯中功能成分的影响结果见表8。

表8 搅拌速度对磷脂溶液和甘油三酯中功能成分的影响

搅拌速度/(r/min)	磷脂溶液			甘油三酯	
	磷脂/%	EPA/(mg/g)	DHA/(mg/g)	虾青素/(mg/kg)	总脂肪/%
60	19.35	75.84	44.32	705.94	98.79
90	20.08	74.69	44.61	699.29	98.47

由表8可知,在满足磷脂富集效果的条件下,搅拌速度在一定范围内对磷脂溶液和甘油三酯中的各功能成分几乎没有影响,但搅拌速度过高会增加能

耗。因此,确定最佳的搅拌速度为 60 r/min。

2.5 磷脂溶液冻干实验

按照上述单因素实验确定的最佳磷脂富集工艺条件进行虾油磷脂富集实验,即加入 4 倍虾油磷脂量的 2% 柠檬酸溶液,在反应温度 60 ℃、搅拌速度 60 r/min、反应时间 30 min 条件下,静置分离的甘油三酯和磷脂溶液经冻干实验得到的脱水磷脂中功能成分检测指标见表 9。

表 9 虾油脱水磷脂、虾油甘油三酯与
南极磷虾油中功能成分对比

样品	磷脂/ %	EPA/ (mg/g)	DHA/ (mg/g)	虾青素/ (mg/kg)
虾油脱水磷脂	70.78	151.93	113.70	39.91
虾油甘油三酯	0.32	16.88	11.06	780.49
南极磷虾油	47.37	125.88	96.94	234.52

由表 9 可知:虾油经磷脂富集工艺会使功能成分不同程度分离富集,其中磷脂、EPA 和 DHA 主要富集于脱水磷脂中,含量比虾油分别提高 49.42%、20.69% 和 17.29%;而虾青素主要富集在甘油三酯中,含量比虾油提高 232.80%。

3 结论

不同于其他动植物油脂,南极磷虾油磷脂含量很高,而磷脂的“双亲性分子”特点使得南极磷虾油在磷脂富集过程中易发生乳化,导致磷脂分离难度增大。通过对磷脂富集工艺的各单因素实验的考察

并结合成本、能耗等因素,确定最佳的虾油磷脂富集工艺条件为南极磷虾油中加入 4 倍虾油磷脂量的 2% 柠檬酸溶液、反应温度 60 ℃、搅拌速度 60 r/min、反应时间 30 min,在此条件下静置沉降后即能使磷脂和甘油三酯有效的分离。分离得到的磷脂溶液经冻干后磷脂含量可达 70.78%,EPA 和 DHA 含量分别为 151.93 mg/g 和 113.70 mg/g;甘油三酯中虾青素含量高达 780.49 mg/kg。

参考文献:

- [1] 马雪梅,胡鹏飞,方玲,等. 南极磷虾资源综合利用研究现状[J]. 食品研究与开发, 2015(9):5-7.
- [2] 刘丽,刘承初,赵勇,等. 南极磷虾的营养保健功效以及食用安全性评价[J]. 食品科学, 2010, 31(17):443-447.
- [3] TANDY S, CHUNG R W, WAT E, et al. Dietary krill oil supplementation reduces hepatic steatosis, glycemia, and hypercholesterolemia in high-fat-fed mice[J]. J Agric Food Chem, 2009, 57(19):9339-9345.
- [4] PSCITELLI F, CARTA G, BIOSOGNO T, et al. Effect of dietary krill oil supplementation on the endocannabinoidome of metabolically relevant tissues from high-fat-fed mice[J]. Nutr Metab, 2011, 8(1):51-66.
- [5] 刘云,王亚恩,李立德,等. 南极磷虾油改善大鼠学习记忆能力研究[J]. 食品科学, 2011, 32(15):273-276.
- [6] 杨继国,杨博,林炜铁. 植物油物理精炼中的脱胶工艺[J]. 中国油脂, 2004, 29(2):8-9.
- [7] 赵国志,刘喜亮,刘智锋. 油脂脱胶技术[J]. 粮食与油脂, 2004(1):3-4.

· 信息 ·

《中国油脂》入选《世界期刊影响力指数 WJCI 报告》(2020 科技版)

长期以来,国际主流期刊数据库以收录英文期刊和西方期刊为主,对中国以及许多非英语母语国家、发展中国家的科技期刊关注不够,选取数量有限,在科技日新月异的今天,难以客观呈现这些国家科技创新实情。

为更加全面、客观、综合地评价科技期刊在当今社会对全球科技创新活动提供的出版传播服务及其学术影响力,客观反映以中国为代表的新兴科技大国的真实贡献,特开展“世界期刊影响力指数(WJCI)”研究,为世界学术期刊的学术影响力提供更为客观的统计方法和综合排序。报告由《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司、中国科学技术信息研究所、清华大学图书馆、中国高校科技期刊研究会、万方数据有限公司五家单位的评价研究部门共同完成。

《中国油脂》入选《世界期刊影响力指数 WJCI 报告》(2020 科技版),在各国入选的 118 本食品科学综合期刊中位列第 85 位,进入 Q3 区。我国食品科学技术学科共有 20 种期刊入选,《中国油脂》在 20 种期刊中位列第 9。

