

一种降低南极磷虾油酸值的工艺研究

胥亚夫, 俞存兵, 余奕珂, 郭忠, 吴微, 吕晶, 郝兰

(辽渔南极磷虾科技发展有限公司, 辽宁大连 116113)

摘要:旨在为南极磷虾油的品质提升提供技术参考,以南极磷虾油为原料,采用食品级硅酸镁对其进行脱酸处理,并以衡量南极磷虾油生产成本和产品品质的 5 个最重要指标(南极磷虾油得率、磷脂含量、酸值、流动性和透明度)为考察指标,通过单因素实验和正交实验确定最佳脱酸工艺条件。结果表明:南极磷虾油的最佳脱酸工艺条件为南极磷虾油与乙醇质量体积比 1:1,硅酸镁添加量 15% (以南极磷虾油质量计)、反应时间 1 h,在此条件下脱酸后,南极磷虾油得率为 92.5%,酸值(KOH)由 11.53 mg/g 降至 5.74 mg/g,磷脂含量由 53.36% 降至 52.33%,流动性和透明度均较好。综上,硅酸镁脱酸工艺可以在保留南极磷虾油营养成分磷脂的同时,实现其酸值的有效降低。

关键词:南极磷虾油;硅酸镁;酸值;磷脂含量;流动性;透明度;油脂得率

中图分类号:TS222+.2;TS224.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2025)01-0017-04

Technology of reducing acid value of Antarctic krill oil

XU Yafu, YU Cunbing, YU Yike, GUO Zhong,
WU Wei, LYU Jing, HAO Lan

(Liaoyu Antarctic Krill Technology Development Co., Ltd., Dalian 116113, Liaoning, China)

Abstract: In order to provide technical reference for improving the quality of Antarctic krill oil, using Antarctic krill oil as the raw material and food-grade magnesium silicate as the deacidification agent, the oil was subjected to deacidification treatment. The most critical five indicators (yield of Antarctic krill oil, phospholipid content, acid value, fluidity and transparency) for assessing the production cost and product quality of Antarctic krill oil were used as indicators, and the optimal deacidification process conditions were determined through single factor experiments and orthogonal experiments. The results showed that the optimal deacidification process conditions were as follows: mass-volume ratio of Antarctic krill oil to ethanol 1:1, magnesium silicate addition amount 15% (based on the mass of Antarctic krill oil), and reaction time 1 h. Under the optimal conditions, the yield of deacidified Antarctic krill oil reached 92.5%, the acid value was reduced from 11.53 mgKOH/g to 5.74 mgKOH/g, the phospholipid content decreased from 53.36% to 52.33%, and both fluidity and transparency were improved. In conclusion, the magnesium silicate deacidification process can effectively reduce the acid value while retain its nutritional component phospholipid in Antarctic krill oil.

Key words: Antarctic krill oil; magnesium silicate; acid value; phospholipid content; fluidity; transparency; oil yield

南极磷虾是地球上资源量最大的生物物种之

一,据统计,南极磷虾的生物蕴藏量为 6.5 亿~10 亿 t,每年可捕捞量达数千万吨,是世界远洋捕捞业重要的潜在渔业资源^[1]。自 2009 年开始,我国组织国内企业对南极磷虾进行探捕,至此,南极磷虾资源开发被列入国家战略,成为我国重点开发利用的渔业资源。南极磷虾鲜样含水分(77.9%~83.1%)、粗

收稿日期:2023-12-27;修回日期:2024-08-27

基金项目:辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC2007108)

作者简介:胥亚夫(1985),女,高级工程师,硕士,研究方向为水产品加工(E-mail) fayalisa@163.com。

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

蛋白质(11.9%~15.4%)、粗脂肪(0.4%~3.6%)以及少量的甲壳素和微量元素,具有巨大的开发和利用潜力^[2]。南极磷虾油是目前南极磷虾产业最主要的高值化产物,其富含 $\omega-3$ 多不饱和脂肪酸(PUFA)、磷脂、虾青素、维生素等,在其 $\omega-3$ PUFA中,二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA)含量丰富,分别占总脂肪酸的15.0%~25.3%、9.3%~21.2%^[3]。与鱼油相比,南极磷虾的 $\omega-3$ PUFA主要存在于磷脂中,而磷脂是细胞膜的重要组成部分,易于被人体吸收利用,具有重要的营养价值^[4-6]。研究表明,南极磷虾油具有降低血清胆固醇、预防心脑血管疾病、改善认知和记忆力、抗炎、辅助降血糖、抗氧化等生理活性^[7-9]。因此,南极磷虾油极具开发价值。

南极磷虾体内存在磷脂酶和脂肪酶,在捕捞和储存时会发生应激反应,导致部分磷脂和甘油三酯发生酶促水解,产生游离脂肪酸(FFA),致使南极磷虾油的酸值较高^[10-11],现有技术公开的多种方法提取的南极磷虾油的酸值(KOH)基本都在10 mg/g以上^[12],高于我国对于精制鱼油及食用油的酸值要求[SC/T 3502—2016 规定精制一级鱼油酸值(KOH)不大于1 mg/g,精制二级鱼油酸值(KOH)不大于3 mg/g;GB 2716—2018 规定食用植物油的酸值(KOH)不大于3 mg/g]。FFA含量较高会导致南极磷虾油稳定性差、容易分层、颜色黯淡等品质问题,进而影响其食用安全^[13]。因此,脱除南极磷虾油中的FFA,提高其品质是十分必要的。

目前,常用的油脂脱酸方法有蒸馏法、碱炼法、酯化法(包括酶法和化学法)等^[14],但由于南极磷虾油富含磷脂的特殊性,这些方法并不适合高磷脂含量的南极磷虾油脱酸。比如:碱炼法可能会造成局部极性磷脂发生皂化、水化磷脂吸水膨胀絮凝,同时脂肪酸皂极易吸附磷脂,造成磷脂的损失^[13];蒸馏法是通过加热来分离组分的,南极磷虾油富含EPA和DHA等多不饱和脂肪酸,在高温下油脂会氧化,造成油脂劣变^[13];酯化法中水化磷脂可能会吸水膨胀絮凝,而被不加选择地去除。因此,研究降低南极磷虾油酸值的工艺具有实际应用价值。

硅酸镁是一种弱碱性盐,可以与油脂中FFA发生一定中和反应。世界卫生组织和联合国粮食及农业组织的食品添加剂专家联合委员会明确规定,硅酸镁可以作为食品加工助剂。GB 2760—2014 规定,硅酸镁可作为不限量使用的加工助剂应用于食品行业中。目前,硅酸镁已广泛应用于食用油加工行业中,但对于其应用于富含磷脂的南极磷虾油的

加工尚未见报道。为此,本研究采用食品级硅酸镁通过物理吸附原理降低南极磷虾油中的FFA含量,并选取南极磷虾油得率、磷脂含量、酸值、流动性和透明度等衡量南极磷虾油生产成本和产品品质的5个最重要指标进行综合分析,确定最佳脱酸工艺条件,以期为南极磷虾油的品质提升提供技术参考。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

南极磷虾油,辽渔南极磷虾科技发展有限公司;食品级硅酸镁,绍兴上虞洁华化工有限公司;食品级无水乙醇,天津市富宇精细化工有限公司;氯化钠、氢氧化钾、酚酞、钼酸钠、乙醚,均为国产分析纯;硝酸,优级纯。

RE-2000E型旋转蒸发仪、SHZ-D(III)循环水式真空泵,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;BS110S电子分析天平,德国赛多利斯公司;UV-7150紫外可见分光光度计,日本岛津公司;电位滴定仪,美国梅特勒公司。

1.2 实验方法

1.2.1 南极磷虾油的脱酸

取同一批次南极磷虾油,与乙醇按照一定质量体积比混合,加入一定比例的硅酸镁(以南极磷虾油质量计),搅拌反应一定时间后,过滤,滤液经减压蒸馏(温度50℃、真空度-0.1 MPa)除去乙醇,即得到脱酸南极磷虾油。

1.2.2 南极磷虾油理化指标的测定

酸值,按GB 5009.229—2016中冷溶剂自动电位滴定法测定;磷脂含量,按GB/T 5537—2008测定;流动性,根据感官鉴定方法,常温下能够保持流动,定义为油脂的流动性为优,若无流动性,定义为油脂的流动性一般;透明度,根据感官鉴定方法,常温下静置一定时间后,若油脂是透明、澄清的,定义为透明度为优,否则为透明度一般。

2 结果与分析

2.1 南极磷虾油脱酸单因素实验

2.1.1 硅酸镁添加量的影响

在油醇比1:1、反应时间1 h的条件下,考察硅酸镁添加量对南极磷虾油得率、磷脂含量、酸值、流动性和透明度的影响,结果如表1所示。

由表1可知,随着硅酸镁添加量的增加,南极磷虾油的酸值呈降低趋势。当硅酸镁添加量为3%时,南极磷虾油的酸值(KOH)由11.53 mg/g降至10 mg/g以下;当硅酸镁添加量为15%时,南极磷虾油的酸值(KOH)降至5.74 mg/g;当硅酸镁添加量

达到 15% 以上时, 南极磷虾油酸值降低趋势变缓; 硅酸镁添加量在 15% 和 40% 时的脱酸效果相差不大。感官指标上, 当硅酸镁添加量在 40% 及以下时, 南极磷虾油透明、澄清, 流动性优, 但当硅酸镁添加量高达 70% 和 100% 时, 南极磷虾油的流动性和透明度均下降。在磷脂含量方面, 硅酸镁添加量对南极磷虾油磷脂含量影响不大, 说明硅酸镁对磷脂的吸附作用较弱, 不会对南极磷虾油中的功能成分磷脂产生较大的影响。在南极磷虾油得率方面, 随着硅酸镁添加量的增加, 南极磷虾油得率逐渐降低。综合考虑, 硅酸镁添加量选择 15% 为宜。

表 1 硅酸镁添加量对南极磷虾油得率、磷脂含量、酸值、流动性和透明度的影响

Table 1 Effects of magnesium silicate dosage on yield, phospholipid content, acid value, fluidity and transparency of Antarctic krill oil

硅酸镁添加量/%	得率/%	磷脂含量/%	酸值(KOH)/(mg/g)	流动性	透明度
1	95.5	52.85	10.54	优	优
3	94.8	52.76	9.70	优	优
5	94.2	52.56	8.54	优	优
10	93.4	52.44	6.88	优	优
15	92.5	52.33	5.74	优	优
40	91.8	52.28	5.72	优	优
70	89.6	52.22	5.37	一般	一般
100	88.2	52.20	4.74	一般	一般

注: 原料油的磷脂含量为 53.36%, 酸值(KOH)为 11.53 mg/g, 流动性和透明度均为优。下同

Note: The phospholipid content of the raw oil is 53.36%, the acid value is 11.53 mgKOH/g, and the fluidity and transparency are excellent. The same below

2.1.2 油醇比的影响

在硅酸镁添加量 15%、反应时间 1 h 的条件下, 考察油醇比对南极磷虾油得率、磷脂含量、酸值、流动性和透明度的影响, 结果如表 2 所示。

表 2 油醇比对南极磷虾油得率、磷脂含量、酸值、流动性和透明度的影响

Table 2 Effects of oil-alcohol ratio on yield, phospholipid content, acid value, fluidity and transparency of Antarctic krill oil

油醇比	得率/%	磷脂含量/%	酸值(KOH)/(mg/g)	流动性	透明度
1:1	92.5	52.33	5.74	优	优
1:2	92.6	52.35	5.98	优	优
1:3	92.6	52.42	6.06	优	优
1:4	92.8	52.44	6.15	优	优
1:5	92.8	52.40	6.24	优	优

由表 2 可知, 油醇比在 1:1 ~ 1:5 范围时, 随着油醇比的降低, 南极磷虾油的酸值(KOH)逐渐升高, 由 5.74 mg/g 增加到 6.24 mg/g, 南极磷虾油的得率和磷脂含量在比较小的范围内波动, 流动性和透明度则均没有变化。油醇比越小, 后期减压蒸馏除去乙醇的时间越长, 能耗越多。综合考虑, 油醇比选择 1:1 为宜。

2.1.3 反应时间的影响

在硅酸镁添加量 15%、油醇比 1:1 的条件下, 考察反应时间对南极磷虾油得率、磷脂含量、酸值、流动性和透明度的影响, 结果如表 3 所示。

表 3 反应时间对南极磷虾油得率、磷脂含量、酸值、流动性和透明度的影响

Table 3 Effects of reaction time on yield, phospholipid content, acid value, fluidity and transparency of Antarctic krill oil

反应时间/h	得率/%	磷脂含量/%	酸值(KOH)/(mg/g)	流动性	透明度
0.5	92.6	52.39	6.32	优	优
1.0	92.5	52.33	5.74	优	优
1.5	91.3	52.00	5.70	优	优
2.0	91.0	51.82	5.68	优	优
2.5	90.6	51.50	5.69	优	优
3.0	90.2	51.51	5.72	优	优

由表 3 可知, 随着反应时间的延长, 南极磷虾油的得率和磷脂含量基本呈降低的趋势, 酸值则总体呈先降低后略微升高的趋势, 流动性和透明度则没有变化。当反应时间分别为 0.5 h 和 1 h 时, 南极磷虾油的得率分别为 92.6% 和 92.5%, 磷脂含量分别为 52.39% 和 52.33%, 二者相差不大, 但酸值(KOH)相差较大, 分别为 6.32 mg/g 和 5.74 mg/g。反应时间超过 1 h 后, 酸值(KOH)变化不大, 基本在 5.70 mg/g 左右, 但磷脂含量和得率则有不同程度的降低。综合考虑, 反应时间选择 1 h 为宜。

2.2 南极磷虾油脱酸正交实验

在单因素实验的基础上, 选取硅酸镁添加量、油醇比和反应时间 3 个因素, 进行三因素三水平正交组合实验设计优化南极磷虾油脱酸工艺条件, 正交实验因素水平如表 4 所示, 正交实验设计及结果如表 5 所示。

表 4 正交实验因素与水平

Table 4 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	A 硅酸镁添加量/%	B 油醇比	C 反应时间/h
1	10	1:1	0.5
2	15	1:2	1.0
3	40	1:3	1.5

表5 正交实验设计及结果

Table 5 Design and results of orthogonal experiment

实验号	A	B	C	得率/ %	磷脂 含量/%	酸值 (KOH)/ (mg/g)	流动 性	透明 度
1	1	1	1	93.6	52.46	7.58	优	优
2	1	2	2	93.5	52.45	7.24	优	优
3	1	3	3	93.0	52.30	7.10	优	优
4	2	1	2	92.5	52.33	5.74	优	优
5	2	2	3	91.6	52.00	5.92	优	优
6	2	3	1	92.8	52.52	6.88	优	优
7	3	1	3	90.5	51.86	5.65	优	优
8	3	2	1	92.8	52.36	5.98	优	优
9	3	3	2	91.9	52.38	6.02	优	优
酸值								
k_1	7.31	6.32	6.81					
k_2	6.18	6.38	6.33					
k_3	5.88	6.67	6.22					
R	1.43	0.35	0.59					

由表5可知,9组正交实验中,南极磷虾油得率、磷脂含量差异较小,流动性和透明度没有差异,因此以酸值作为评价指标进行了极差分析。3个因素对南极磷虾油酸值影响的强弱顺序为A>C>B,即硅酸镁添加量>反应时间>油醇比,酸值最低的因素水平组合为A₃B₁C₃(第7组实验),即硅酸镁添加量40%、油醇比1:1、反应时间1.5h,在此条件下南极磷虾油酸值(KOH)为5.65 mg/g,得率为90.5%,磷脂含量为51.86%,南极磷虾油的流动性和透明度均为优。第4组实验(硅酸镁添加量15%、油醇比1:1、反应时间1h)中,南极磷虾油的酸值(KOH)为5.74 mg/g,得率为92.5%,磷脂含量为52.33%,南极磷虾油的流动性和透明度也均为优。第4组实验条件下,南极磷虾油的酸值(KOH)仅比第7组的高0.09 mg/g,但是得率和磷脂含量较第7组分别高2.0个百分点和0.47个百分点,特别是得率,对于产业化的生产成本是非常重要的,而且第4组实验中硅酸镁添加量也比第7组的低25个百分点,是更加经济的。因此,最终选择第4组实验条件为最佳工艺条件,即硅酸镁添加量15%、油醇比1:1、反应时间1h。

3 结论

通过单因素实验和正交实验确定了南极磷虾油

脱酸工艺的最佳条件,即硅酸镁添加量15%、油醇比1:1、反应时间1h。在最佳条件下脱酸后,南极磷虾油的酸值(KOH)由11.53 mg/g降至5.74 mg/g,磷脂含量由53.36%降至52.33%,油脂得率为92.5%,流动性和透明度无明显变化。因此,采用硅酸镁脱酸工艺可以在保留南极磷虾油营养成分磷脂的同时,有效降低南极磷虾油的酸值。

参考文献:

- [1] 孙雷,周德庆,盛晓风. 南极磷虾营养评价与安全性研究[J]. 海洋水产研究, 2008(2): 57-64.
- [2] 姚梦珂,张绵松,赵福江,等. 南极磷虾蛋白质营养及利用研究进展[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(9): 170-175.
- [3] 赵鑫鹏. 南极磷虾油中磷脂的分离纯化及磷脂复合物的制备[D]. 山东 青岛: 青岛大学, 2016.
- [4] 张天民,郭学平,荣晓花. 鱼油多不饱和脂肪酸的制备方法[J]. 中国海洋药物, 2005, 24(1): 43-45.
- [5] 贺瑞坤,罗海吉. 南极磷虾油对人类健康的作用[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(20): 130-133.
- [6] WERNER A, HAVINGA R, KUIPERS F, et al. Treatment of EFA deficiency with dietary triglycerides or phospholipids in a murine model of extrahepatic cholestasis[J]. Am J Physiol, 2004, 286(5): 822-832.
- [7] 王亚恩. 南极磷虾油降血脂、抗氧化力及其改善记忆力功能实验研究[D]. 山东 青岛: 中国海洋大学, 2011.
- [8] 宋广磊,戴志远. 水产品中EPA、DHA的氧化和保护方法[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(5): 177-179.
- [9] 马娜,李静,李桐,等. 南极磷虾油的营养成分及健康功效研究进展[J]. 食品工业, 2023, 9(7): 332-336.
- [10] 修志龙,滕鑫楠,王书昌,等. 一种降低南极磷虾油酸价和氟含量的方法: CN202110513397.4[P]. 2021-08-13.
- [11] 周大勇,徐文思,妥丰艳,等. 一种南极磷虾油的多级逆流连续浸出及精制方法: CN104830525A[P]. 2015-08-12.
- [12] 辽渔南极磷虾科技发展有限公司. Q/LNK 0001S—2016 南极磷虾油[S]. 辽宁 大连: 辽渔南极磷虾科技发展有限公司, 2016.
- [13] 孙甜甜. 高品质南极磷虾油工业化生产技术研究[D]. 山东 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- [14] 陈勇. 食用油脂的脱酸精制方法专利技术综述[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(17): 313-316.