

文章编号: 1004 - 7271(2005)02 - 0197 - 05

·综述·

# 鱼油的营养和药用价值及其提取工艺的研究进展

## Nutritive value and development of extraction technique on fish oil

陶宁萍, 鲍丹

(上海水产大学食品学院, 上海 200090)

TAO Ning-ping, BAO Dan

(College of Food Science, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

关键词: 鱼油; 营养; 提取工艺; 进展

Key words: fish oil; nutrition; extraction technique; development

中图分类号: S 986.1 文献标识码: A

近年来,人们已认识到鱼油在药用、食用及营养等方面的价值,一些基于鱼油营养和药用价值的商品也渐增多,因此,鱼油的提取开发已成为食物资源开发利用的热点。

### 1 鱼油的营养和药用价值

鱼油的特征脂肪酸是富含  $\omega_3$  系的多不饱和脂肪酸(Poly-unsaturated Fatty acids, PUFA)如: EPA(二十碳五烯酸)和 DHA(二十二碳六烯酸),其第一个双键位于从碳链甲基端数起的第三个碳原子上,该类脂肪酸的前提物质是  $\alpha$ -亚麻酸( $\alpha$ -ALA)。 $\alpha$ -ALA 对抑制二十烷酸的产生,减少高血脂引起的高血压及降低三甘油酯和胆固醇都有作用。据 Johns tow 报道,食用  $\alpha$ -ALA 能抑制肿瘤的生长,对人类胎儿和初生婴儿生长期神经发育是必需的<sup>[1]</sup>。大量研究表明: $\omega_3$  脂肪酸可以预防和治疗多种疾病,在人体中 EPA 主要分布在外周心血管系统,DHA 主要分布在神经系统,因此,DHA 具有健脑益智作用,EPA 具有降血脂、抗血小板凝聚和延缓血栓形成的作用<sup>[2]</sup>。

#### 1.1 油脂的营养和药用价值

进入二十世纪 80 年代以来,营养学家在油脂营养方面有了许多重大发现:(1)从丹麦人和爱斯基摩人的免疫调查中发现<sup>[3]</sup>,他们的动物性脂肪摄入量都在 30%左右(重量比),超过 FAO 标准的一倍,特别是爱斯基摩人胆固醇摄入量也是普通人摄入量的 2 倍,但这些地区人的脑血管发病率却是其他地区人的 10%以下,也就是说动物性脂肪和胆固醇都不是心血管病产生的主要原因。在调查时发现:爱斯基摩人食物中鱼油相当多,也就是含有大量  $\omega_3$  型脂肪酸,比如 EPA 和 DHA 等,这些成分可使红细胞的变形和白细胞的粘接能发生变化,成为预防血液性疾病的重要原因。(2)重新对  $\alpha$ -ALA 这个过去认为是不必要或有害的成分进行了研究,结果发现  $\alpha$ -ALA 对维持脑神经和脑网膜的正常生理作用是必需的,进而联系到同是  $\omega_3$  型脂肪酸的鱼油中所含有的 EPA 和 DHA。1989 年英国一家杂志首先提出了 DHA 和 EPA 健脑效果,最有力的证据是日本人聪明的原因可能是鱼吃得更多。(3)一步实验证实,食用含有较多

收稿日期:2004-08-27

基金项目:上海水产大学自选基金项目(科 03 - 149)

作者简介:陶宁萍(1968 - ),女,江苏南京人,副教授,主要从事食品营养与卫生研究。Tel:021 - 65710706, E-mail: nptao@shfu.edu.cn

亚油酸的植物油,并没有降低血压和血中胆固醇的作用。1994年底,日本的一个调查甚至发现长期食用动物脂肪的人比少食油脂或食用植物脂肪的人平均寿命要长。(4)对许多慢性病,亚油酸可以加重病情,而 $\omega_3$ 型脂肪酸可以抑制这些病的恶化。实验表明:植物油中含量较多的亚油酸对过敏症、哮喘、脑溢血、高血压、老化、痴呆症、肠溃疡、关节炎和各种癌变都有促进加重的作用,而 $\alpha$ -ALA、EPA和DHA等鱼油成分对以上疾病都有一定抑制作用。特别近30年,据统计随着亚油酸摄取量的增多,乳腺癌死亡率大大增大。动物实验也证实了大量亚油酸摄取对癌的诱发效果,尤其是高亚油酸摄取引发癌可能性很大。

过去的实验结果曾显示 $\omega_3$ 型脂肪酸由于不饱和双键多,易氧化酸败,在体内会产生过氧化物积累和使自由基增多,导致老化、癌变和心血管患疾。但目前注意到这些都是表观的细胞培养实验结果,最近研究表明,油在空气中的变化和在水中的反应完全不同,与在动物体内的反应也不相同。对动物的长期饲养试验表明,用在空气中易酸败的 $\omega_3$ 型油脂饲养的动物,比不易酸败的 $\omega_6$ 型油脂饲养的动物,其老化、癌变和动脉硬化都得到抑制。通过动物实验也表明 $\omega_3$ 型脂肪酸不仅不使自由基增加,还可以抑制自由基产生并消灭自由基。

## 1.2 食用油脂的营养标准

鉴于以上结果,目前除了对 $\omega_3$ 型脂肪酸进行医学上的开发外,对于作为食用油脂的营养标准,营养学家提出了必需脂肪酸的必要量和摄入 $\omega_3$ 型脂肪酸和 $\omega_6$ 型脂肪酸比值(以下简称 $\omega_3/\omega_6$ )问题。

关于必需脂肪酸也就是亚油酸的适宜摄入量,研究认为:理论上成人每日只要有1.5g左右(折合植物油3g/日)便可满足基本需要。动物实验表明:亚油酸不超过6g/日(换算成植物油12g/日左右),对人都有好处。实际上,据推算,人类几千年来,对植物油的食用量平均5~10g/日。但欧美人近50年来,日本人近30年来摄入量不断增加,已达20~40g/日左右,因此两地癌患者相继大大增加。若减少食品油荤,必然使人们对美味的要求作出牺牲。为了弥补不足,近来营养界提出了增加 $\omega_3/\omega_6$ 值的营养指导方针:为了抑制和抵消多摄入 $\omega_6$ 型油脂(亚油酸)的影响,需相应多摄入 $\omega_3$ 型脂肪酸,即 $\alpha$ -ALA、EPA和DHA等。较理想的 $\omega_3/\omega_6$ 值为3~5/1,但这样的高标准,除爱斯基摩人,一般人的食品构成是远远达不到的。一般认为能够大于1就行,但目前,日本人的 $\omega_3/\omega_6$ 值也仅有0.2,在 $\omega_3$ 型脂肪酸含量不能增加情况下,就要减少 $\omega_6$ 型脂肪酸的摄取量。

为了贯彻新的营养学观点,目前开发 $\omega_3$ 型脂肪酸成了食物资源开发的热点。

## 2 鱼油提取工艺

在鱼油提取工艺中,目前大体有以下几种方法:蒸煮法、稀碱水解法和超临界流体萃取法。蒸煮法和稀碱水解法提取工艺比较完善,超临界流体萃取法是近三十年发展起来的化工分离技术,除此之外还有溶剂萃取法、冷冻法和酸贮法等。

### 2.1 蒸煮法

蒸煮法是在蒸煮加热的情况下,使鱼肝的细胞破坏,从而使鱼油分离出来。

#### 2.1.1 隔水蒸煮法

工艺流程:内脏剪成2~3cm小段→称80~100g左右→放入预热的温控水浴槽,进行隔水蒸煮→每隔5~10min搅拌一次→加热至1/2时间时加入碱液→蒸煮完毕后,3000~4000r/min离心沉降15min→分离油相,充氮冷藏<sup>[4]</sup>。

#### 2.1.2 间接蒸气炼油法

工艺流程:原料绞碎脱水→绝缘加热器→间接蒸汽加热(95℃,8min)→热的悬浮液进入三相开口的倾析器→粗鱼油<sup>[5-7]</sup>。

#### 2.1.3 水压蒸气炼油法

工艺流程:解冻的金枪鱼头→水蒸气加热(85℃,30min,140t/m<sup>2</sup>水压)→离心→粗鱼油<sup>[8]</sup>。

陈英乡<sup>[9]</sup>报道的水法,用水做提取剂,采用全封闭设备、管道,制取的粗鱼油色泽浅,几乎无腥味,可直接用作保健食用油和保健品原料。

工艺流程:水→加热(95℃以上)→入料(边加热边投料)→提取(充氮)→搅拌→静置,油层→真空吸出→离心分离→油→加抗氧化剂→充氮包装。

以上三种蒸煮法基本原理相同。而间接蒸汽提取鱼油的方法,其时间明显缩短,加碱的蒸煮工艺中,加碱量要根据原料品种经过实验优化而确定,且可能对鱼油质量产生影响。蒸煮法使用较广,Aidos<sup>[10]</sup>曾设计实验以优化实验参数:脱水机的速度(MP),加热的温度(T),以及倾析器的速度(D),以便生产出最好质量和最高产量的鱼油。并且以鱼油氧化的产物为依据,通过实验参数的合理选取,最终得到MP速度为80 Hz,加热温度为95℃,倾析器的速度为46~47 Hz,可获得最高质量的鱼油。

## 2.2 稀碱水解法

稀碱水解法提取鱼油工艺是利用淡的碱液将鱼肝蛋白质组织分解,破坏蛋白质与肝油之间的结合关系,从而更充分地分离鱼油。

### 2.2.1 传统稀碱水解法

传统稀碱水解法提取时间长,杨琦报道的改进传统稀碱水解提取鱼油工艺<sup>[11]</sup>,缩短了提取时间。由于提取时间长的真正原因是先离心后盐析,改进后的工艺采用先盐析后离心,使提取时间缩短三分之二。

工艺流程:鱼肝脏→匀浆→三口烧瓶→半量或一倍半量水→搅拌升温至40~50℃→分两次加14.3 mol/L NaOH水溶液→调pH为8~9→搅拌升温至80~90℃→保温,加4%→盐析15 min→离心→粗鱼油。

### 2.2.2 氨法

用氨水和铵盐代替传统稀碱水解工艺中的氢氧化钠和氯化钠,废水、废渣可用作高效绿色肥料<sup>[12]</sup>。

工艺流程:鱼肝脏匀浆→三口烧瓶→半量或一倍半量水→搅拌升温45~50℃→分两次加12.5 mol/L氨水→调pH为8~9→搅拌升温至80~90℃→保温45 min→6%铵盐→搅拌,水解,盐析15 min→离心→粗鱼油。

本法缺点是工艺流程中用到氨水,氨气挥发性大,有刺激性,为了减少氨水用量,以KOH为碱液,逐渐增加氨水用量,最少不低于调pH值总碱量的50%,选用6% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>进行盐析。

### 2.2.3 钾法

用氢氧化钾和硝酸钾代替传统淡碱水解工艺中的氢氧化钠和氯化钠,废水、废渣同样可作为高效绿色肥料<sup>[13,14]</sup>。

工艺流程:鲑鱼肝脏匀浆→三口烧瓶→半量或一倍半量水→搅拌升温45~50℃→分两次加40% KOH水溶液→调pH为8~9→搅拌升温至80~90℃→保温30~60 min→加4%~6%的KNO<sub>3</sub>→搅拌,水解,盐析15 min→离心→粗鱼油。

传统的稀碱水解法稀碱使用氢氧化钠,盐为氯化钠溶液,工艺比较成熟,但提取过程产生的废液中钠盐含量高,不能进一步利用,形成了新的废弃物,且存在提取时间长等缺点。经过改进采用先盐析再离心,可缩短时间,且氨法和钾法都是在传统稀碱水解法的基础上进行改进,克服了提取鱼油废水中钠盐含量高的问题,达到废弃物综合利用的目的,经济效益非常显著。稀碱水解法经过预试验可知,在保持pH值8~9,水解温度80~90℃的情况下,影响粗鱼油提取率的主要因素为水解时间、盐析时间和盐的用量,经过正交试验确定提取鲑鱼肝脏油脂的最佳工艺条件为:水解时间30 min,盐析时间15 min,盐用量占鲑鱼肝脏重的百分数为4%。

## 2.3 超临界流体萃取法

超临界流体萃取(SFE)是将流体(大多数为CO<sub>2</sub>)充入一个特殊压力—温度装置中,使之成为能从样品中将脂肪选择性地超临界态下萃取出来。样品在设定的时间、压力和温度下,始终处于超临界液

体的包围中,使样品中的脂肪发生溶解,溶解后的脂肪通过沉降从高压溶剂中分离出来<sup>[15]</sup>。

工艺流程:1×1 cm 原料→冷冻(液氮)→磨碎(1~2 mm 颗粒)→超临界二氧化碳(SC-CO<sub>2</sub>)萃取(40~50℃,13.8~34.5 MPa)→含油脂的 CO<sub>2</sub> 减压→油脱离出来,得到 78% 的油脂→用添加了 10% 乙醇的 SC-CO<sub>2</sub> 萃取,得到 97% 的油脂<sup>[16]</sup>。

Dunford<sup>[17]</sup>用 SC-CO<sub>2</sub> 在 35℃,34.5MPa 的条件下萃取鱼油,当原料中水分占 10.2% 时,萃取出油率最高。

超临界流体萃取法是最近三十几年来发展很快的新一代化工分离技术,是利用超临界条件下的气体作萃取剂,从液体或固体中萃取出某些成分并进行分离的技术<sup>[18]</sup>。与传统的化学分离方法相比,SFE 技术具有操作温度低,产品纯度高,品质好,无溶剂残留,无环境污染,分离效率高,选择性高等优点<sup>[19]</sup>。但处于发展阶段的 SFE 技术同样也存在一些缺陷,如一次性设备投资较大(约 280 万美元)。由于相关的基础研究还不充分,物质在高压下溶解及相平衡难以检测,一般需要通过多次试验才能确定相关参数。

上述三种主要的鱼油提取方法中,蒸煮法使用范围较广,所涉及的实验参数较少。稀碱水解法是我国鱼油生产普遍采用的一种方法,适用于多脂鱼肝,该方法与蒸煮法相比具有出油率、维生素得率均高,产品色泽浅、游离脂肪酸含量少的优点,缺点是提油后的残渣不能得到有效利用,且要通过实验设计来确定相关参数。SFE 法实验投入规模较大、资金较多。因此,较适合应用于粗鱼油加工后期生理活性物质 EPA 和 DHA 的分离提纯。因为高度不饱和脂肪酸分子结构的特点,EPA 和 DHA 极易被氧化,易受光热破坏,传统的分离方法很难解决高浓度的 EPA 和 DHA 的提纯问题。因此用 SC-CO<sub>2</sub> 分离 EPA 和 DHA 日益受到人们的重视,并取得良好进展。

## 2.4 溶剂萃取法

工艺流程:原料 100 g(100 mL 氯仿,200 mL 甲醇)→匀质→分层→分离氯仿层→粗鱼油<sup>[20]</sup>。

## 2.5 冻结法

工艺流程:原料磨碎→冻结(-30℃,96 h)→自然或加热解冻→离心→粗鱼油<sup>[21]</sup>。

## 2.6 酸贮法

工艺流程:原料磨碎→甲酸 3.5%(浓度 88%)→充分搅拌→室温液化(70 h)→离心→粗鱼油<sup>[21]</sup>。

## 3 结语

提取后的鱼油通常称为毛油,需进一步加工处理,包括脱胶、脱酸、脱色和脱臭等,才能成为最终的成品,而且鱼油中所含的高度不饱和脂肪酸对光、氧、热等因素不稳定,容易在加工保藏过程中被氧化分解成短链的羰基化合物,如生成醛类、酮类和低分子脂肪酸等,产生特殊的臭味和苦味,影响鱼油的风味、品质和营养价值,甚至对人体有害<sup>[22]</sup>。因此,防止鱼油氧化十分重要,采用茶多酚添加到鱼油中,具有良好的抗氧化效果,用浓度为 0.01 mol/L 的柠檬酸溶液酸洗可有效去除鱼油的腥味<sup>[23]</sup>。

在水法提取鱼油中为了防止油脂的氧化应注意生产中的每个环节。首先,提取罐必须采用不锈钢或搪瓷材料,与鱼油接触的管道、容器和设备必须采用不锈钢、搪瓷或内衬玻璃;其次,尽量缩短加工过程和降低热处理温度;第三,采用全封闭系统,隔绝氧或尽可能避免鱼油与空气长时间接触;第四,在成品油中添加适量抗氧化剂,采用不透氧容器和充氮包装。

因鱼油具有十分重要的营养及药用价值,且我国淡水鱼资源十分丰富,其产量居世界首位。淡水鱼的肌肉部分仅占 30%~50%,加工副产物占 50%~70%<sup>[24-26]</sup>。据报道,每加工 10000 t 鱼可得到 2000 t 鱼骨肉内脏等废弃物,可以从中提取出 200 t 鱼油<sup>[27-29]</sup>。因此采用合适的工艺和条件提取鱼油必将有十分广阔的前景,是将加工鱼的废弃物变废为宝的一条非常好的途径。

## 参考文献:

- [1] 狄济乐. 脂质营养素的保健及加工方法的发展[J]. 西部粮油科技, 2002, 6: 37 - 40.
- [2] 国 锋, 翁新楚. 鱼油氧化稳定性的研究[J]. 中国油脂, 1995, 20(4): 49.
- [3] 李里特. 功能性油脂的营养与开发[J]. 中国畜产与食品, 1997, 4(1): 37 - 39.
- [4] 俞鲁礼, 王锡昌. 几种淡水鱼内脏油脂提取的工艺条件[J]. 水产学报, 1994, 18(3): 199 - 204.
- [5] 扬 帆, 王 岚, 周伯川, 等. 鲑鱼油的加工[J]. 油脂开发, 1999, 3(7): 21 - 22.
- [6] Aidos I, Lourenco S, Van der padt A, *et al.* Stability of crude Herring oil produced from fresh byproducts: influence of temperature during storage [J]. Food Science, 2002, 67(9): 3314 - 3320.
- [7] Aidos I, Van der padt A, Boom R M, *et al.* Upgrading of maatjes Herring byproducts: production of crude fish oil[J]. Agri Food Chem, 2001, 49(8): 3697 - 3704.
- [8] Chantachum S, Benjakul S, Sriwirat N. Separation and quality of fish oil from precooked and non-precooked Tuna heads[J]. Food Chemistry, 2000, 69: 289 - 294.
- [9] 陈英乡. 水法提取鱼油的生产工艺研究[J]. 食品科学, 1996, 17(3): 15 - 18.
- [10] Aidos I, kreB N, Boonman M, *et al.* Influence of production process parameters on fish oil quality in a pilot plant[J]. Food Science, 2003, 68(2): 581 - 587.
- [11] 杨 琦, 赵建滨, 刘至贞. 传统淡碱水解法提取鱼油工艺的改进研究[J]. 山西医科大学学报, 2000, 31(6): 560 - 561.
- [12] 杨官娥, 杨 琦. 氨法提取鱼油工艺的研究[J]. 中国海洋药物, 2002, 87(3): 25 - 27.
- [13] 杨官娥, 杨 琦. 钾法提取鱼油工艺的研究[J]. 山西医科大学学报, 2001, 32(1): 31 - 32.
- [14] 周干南, 张康宣. 淡水鱼油中多稀脂肪酸的提取纯化及药用质量标准的初步研究[J]. 中草药, 1996, 27(11): 655 - 657.
- [15] Yamaguchi K, Murakami M, Nakano H, *et al.* Supercritical carbon dioxide extraction of oils from Antarctic Krill[J]. Agri Food Chem, 1986, 34(5): 904 - 907.
- [16] Hardardottir I, Kindella J E. Extraction of lipid and cholesterol from fish muscle with supercritical fluids[J]. Food Science, 1998, 53(6): 1656 - 1658.
- [17] Dunford N T, Temelli F, Leblanc E. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of oil and residual proteins from Atlantic Mackerel as affected by moisture content [J]. Food Science, 1997, 62(2): 289 - 294.
- [18] 袁美兰, 温辉梁, 傅 升. 超临界流体萃取在油脂工业中的应用现状[J]. 粮油食品科技, 2004, 12(1): 36 - 38.
- [19] 张 余, 阚健全. 超临界流体萃取技术在油脂工业中应用[J]. 粮食与油脂, 2003, (2): 14 - 16.
- [20] Bligh E G, Dyer W J. A rapid method of total lipid extraction and purification[J]. Can Bioch Phys, 1959, 37(8): 911 - 917.
- [21] 黄志斌, 李淡秋. 加工工艺条件对水产品脂肪酸组成的影响[J]. 海洋渔业, 1989, 11(6): 251 - 253.
- [22] 成 坚, 曾庆孝, 王 琴, 等. 淡水鱼油加工过程中风味控制措施的研究[J]. 食品科技, 2003, 10(3): 36 - 40.
- [23] 吴燕燕, 李来好, 李刘冬. 罗非鱼油的制取工艺及氧化防止方法[J]. 无锡轻工大学学报, 2003, 22(1): 86 - 89.
- [24] 桑卫国. 日本鲑鱼油在不同条件下的脂质氧化[J]. 水产学报, 2001, 25(3): 260 - 264.
- [25] 邓尚贵, 章超桦, 黄 晋. 翡翠贻贝双酶水解法的建立[J]. 水产学报, 2000, 24(1): 72 - 75.
- [26] 李兆杰, 薛长湖, 林 洪. 鱼油在不同体系中的氧化稳定性[J]. 水产学报, 2000, 24(3): 271 - 274.
- [27] 汪留全, 胡 王. 饲料中脂肪水平对幼蟹生长和饲料利用率的影响[J]. 上海水产大学学报, 2003, 12(1): 19 - 23.
- [28] 高淳仁, 雷霖霖. 饲料中氧化鱼油对真鲷幼鱼生长、存活及脂肪酸组成的影响[J]. 上海水产大学学报, 1999, 8(2): 124 - 130.
- [29] 杜震宇, 刘永坚, 郑文晖, 等. 三种脂肪源和两种降脂因子对鲈生长、体营养成分组成和血清生化指标的影响[J]. 水产学报, 2002, 26(6): 542 - 550.