

提取条件对白鲢鱼油性质的影响及 鱼油脂肪酸组成分析

谭汝成^{1,2}, 熊善柏^{1,2,*}, 刘敬科¹, 刘 敏¹

(1. 华中农业大学食品科技学院, 湖北 武汉 430070 2. 湖北省水产品加工工程技术中心, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 以白鲢腹内脂肪为原料, 采用稀碱水解提取法制备白鲢鱼油, 研究提取条件对白鲢鱼油性质的影响, 并分析脂肪酸组成。结果表明, 提取条件对鱼油的提取率、碘价、酸价、过氧化值和含皂量具有重要影响, 适宜的制备工艺为脂肪糜于 pH9.0 的氢氧化钠溶液(1:1, W/V)中 45℃ 水解 5min, 然后于 1.0% 氯化钠溶液中 80℃ 盐析 5min。该条件下鱼油的得率为 60.5%, 鱼油中含有 16:0、18:1n-9、20:5n-3 (DHA) 和 22:6n-3 (EPA) 等 16 种脂肪酸, DHA 和 EPA 的含量分别为 15.0% 和 10.1%, n-3/n-6 为 2.0。

关键词: 鱼油; 提取; 性质; 脂肪酸组成

Effects of Extraction Conditions on Properties of Oil from Silver Carp and Analysis of Fatty Acids Composition

TAN Ru-cheng^{1,2}, XIONG Shan-bai^{1,2,*}, LIU Jing-ke¹, LIU Min¹

(1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;
2. Aquatic Product Engineering and Technology Research Center of Hubei Province, Wuhan 430070, China)

Abstract: Effects of extraction conditions on properties and fatty acids composition of oil extracted from abdominal adipose tissue of silver carp by diluted alkaline hydrolysis extraction were studied. The results indicated that the extraction ratio and properties of oil from silver carp, such as iodine value, acid value, peroxide value and soapstock content are significantly affected by extraction conditions. The optimal extraction ratio of fish oil 60.5% is obtained by hydrolyzing cracked adipose tissue at 45 °C for 5 minutes in pH 9.0 NaOH solution (1:1, W/V) and precipitated in 1.0% NaCl solution for 5 minutes. The oil extracted from silver carp by the optimal conditions is comprised of 16 kinds of fatty acid, i. e. 16:0, 18:1n-9, DHA and EPA, in which ratio of n-3 to n-6 is 2.0 while the content of EPA and DHA are 15.0% and 10.1% respectively.

Key words fish oil; extraction; properties; fatty acid composition

中图分类号: TS225.24

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)02-0072-04

鱼油的稀碱水解提取法利用稀碱液水解脂肪组织中的蛋白质, 破坏蛋白质与油脂的结合, 促进鱼油的释放。该法具有出油率高、产品色泽浅、游离脂肪酸含量少等优点^[1-3]。白鲢腹腔内含有大量脂肪, 与其它淡水鱼相比, 其脂肪中含有较高的二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA)等多烯酸, n-3 族多烯酸总含量达到 34.9%, ω -3 与 ω -6 的比值约为 1.7, 远高于其它淡水鱼^[4], 与海水鱼相近^[5]。白鱼油主要分布于头部、腹部及内脏等部位, 这些部位通常为加工废弃物或下脚料, 用于提取鱼油可提高原料的综合利用率、降低生产成本

和减少环境污染, 但目前提取鱼油的原料大都选用海水鱼, 未见白鲢鱼油制备工艺的研究报道。本实验以白鲢为原料, 研究提取条件对鱼油性质及脂肪酸组成的影响, 确定合理的白鲢鱼油制备工艺, 为开发高价值鱼油产品奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料

新鲜白鲢购自华中农业大学集贸市场。白鲢腹内脂肪为现宰杀的新鲜白鲢内脏中的脂肪。

收稿日期: 2006-12-20

基金项目: 科技部农业成果转化基金项目(国科农发社字[2005]380 号); 国家科技支撑计划项目(2006BAD05A18)

作者简介: 谭汝成(1972-), 男, 讲师, 硕士, 研究方向为水产品加工与品质控制。E-mail: tanrc@mail.hzau.edu.cn

* 通讯作者: 熊善柏(1963-), 男, 教授, 硕士, 研究方向为食品大分子结构与功能特性。E-mail: xiongsb@mail.hzau.edu.cn

1.2 方法

1.2.1 白鲢鱼油制备工艺

将腹内脂肪清洗干净, 沥干表面水分, 搅成脂肪糜。参考文献[1]的方法制备鱼油。取 100.0g 脂肪糜放入烧杯中, 加入 100ml 蒸馏水, 混匀后置水浴锅中, 搅拌升温至 50℃左右, 用 10% NaOH 调适当 pH 值, 保温 5min。继续搅拌升至一定温度后加入一定量氯化钠, 于该温度下保温盐析一定时间。随后 2000r/min 趁热离心 15min, 用吸管和分液漏斗分离提取上层油脂, 得白鲢鱼油。

$$\text{鱼油提取率}(\%) = \frac{\text{白鲢鱼油质量}}{\text{脂肪糜质量}} \times 100$$

1.2.2 理化成分检测方法

碘价: 硫代硫酸钠滴定法, 参照 GB/T5532 — 1995; 酸价: 氢氧化钠滴定法, 参照 GB/T 5530 — 1998; 过氧化值: 硫代硫酸钠回滴法, 参照 GB/T 5538 — 1995; 含皂量: 盐酸回滴法, 参照 GB/T 5533 — 1985。以上各指标均取 3 次测量的平均值。

1.2.3 脂肪酸组成分析

气-质联用法, 参考文献[6]的方法。气-质联用仪为美国 Finigon 公司产品。气相色谱条件: 0V-1701 毛细管柱(30m × 0.32mm × 0.5μm); 进样温度 250℃; 检测器温度 250℃; 以氮气为载气; 升温程序为 140℃以 3℃/min 升到 200℃, 然后以 1℃/min 升到 220℃, 保持 5min; 进样量 1μl。质谱条件: 70eV 电子能量; 灯丝发射电流 200μA; 离子源温度 200℃; 接口温度 250℃。

根据数据库所提供的保留时间和质谱数据确定脂肪酸的种类, 根据数据库所提供的脂肪酸的相对丰度计算出各脂肪酸的相对含量。

2 结果与分析

2.1 pH 对白鲢鱼油提取率及性质的影响

表 1 pH 对白鲢鱼油提取率及性质的影响
Table 1 Effects of pH on extraction ratio and properties of oil from silver carp

pH	提取率 (%)	碘价 (g I ₂ /100g)	酸价 (mg KOH/g)	过氧化值 (meq/kg)	含皂量 (%)
7.0	39.7	166.47	0.32	3.14	0.13
8.0	46.7	163.61	0.51	2.26	0.24
9.0	57.8	179.62	0.66	2.17	0.16
10.0	60.4	164.32	1.14	1.79	0.22
11.0	62.1	169.38	0.69	1.60	0.21

注: 1:1 (W/V), 45℃水解, 90℃下 1.0% 氯化钠溶液盐析 15min。

pH 值对白鲢鱼油提取率及性质的影响见表 1。由表

1 可知, 白鲢鱼油提取率随 pH 的升高而增大, 当 pH 由 8.0 增大到 9.0 时提取率明显增高, 表明提高 pH 则可促进脂肪组织水解, 将更多的油脂释放出来。pH 过高或过低均可影响油脂的不饱和程度, pH9.0 时鱼油的碘价最高, 说明该条件下鱼油的不饱和度最高。随着 pH 的升高, 脂肪组织不断水解, 游离脂肪酸含量逐渐增大, 酸价上升。pH10.0 时鱼油的酸价最高, 但 pH 为 11.0 时有所下降。酸价较低时油脂性质较稳定, 故应将粗鱼油的酸价控制于较低的水平。过氧化值可反映油脂的氧化程度, 其值越低油脂的品质越高, 随着 pH 的增大, 鱼油的过氧化值逐渐下降, 该变化趋势与文献报道的相同^[7-8]。皂量反映了油中脂肪酸盐含量的高低, 其值较低则油的品质较高, pH9.0 时鱼油的皂量较低, 仅略高于 pH 值 7.0 的。由此可知, 提取白鲢鱼油时的适宜 pH 为 9.0。

2.2 水解温度对白鲢鱼油提取率及性质的影响

水解温度对白鲢鱼油提取率及性质的影响见表 2。由表 2 可知, 45℃时白鲢鱼油的提取率最高, 且明显高于 35℃的, 温度高于 45℃时, 提取率随着温度的升高逐渐降低。其原因是水解温度较高时, 脂肪组织中的蛋白质凝固变性, 将油脂包裹其中, 阻碍油脂的析出。鱼油的碘价随着水解温度的升高逐渐下降, 即不饱和度下降。为避免油脂不饱和度的降低, 稳定鱼油的品质, 应采用较低水解温度。随着水解温度的提高, 鱼油中的游离脂肪酸逐渐增多, 酸价相应升高, 同时过氧化值和含皂量也逐渐升高。这可能是因为鱼油在高温下骤然与碱液接触, 加快了油脂的氧化速度, 产生了大量的皂化物, 降低了鱼油的品质。由以上分析可知, 白鲢鱼油适宜的提取温度为 45℃。

表 2 水解温度对白鲢鱼油提取率及性质的影响
Table 2 Effects of hydrolysis temperature on extraction ratio and properties of oil from silver carp

水解温度 (℃)	提取率 (%)	碘价 (g I ₂ /100g)	酸价 (mg KOH/g)	过氧化值 (meq/kg)	含皂量 (%)
35	51.6	199.27	0.32	1.69	0.12
45	58.3	189.21	0.68	2.23	0.17
55	56.1	154.73	0.73	3.04	0.23
65	53.2	152.60	0.82	3.61	0.33

注: 1:1 (W/V), pH9.0, 90℃下 1.0% 氯化钠溶液盐析 15min。

2.3 氯化钠浓度对白鲢鱼油提取率及性质的影响

稀碱水解法制备的粗鱼油中含有部分水、组织残渣和皂化物等杂质, 油较混浊, 氯化钠稀溶液可破坏油脂形成的乳胶体, 使油澄清^[2-3]。氯化钠浓度对白鲢鱼油提取率及性质的影响见表 3。由表 3 可知, 当氯化钠溶液的浓度为 1.0% 时鱼油的提取率和碘价最高, 过氧化值最低, 酸价也较低。当氯化钠浓度由 0.8% 增大到

表3 氯化钠浓度对白鲢鱼油提取率及性质的影响

Table 3 Effects of NaCl concentration on extraction ratio and properties of oil from silver carp

氯化钠浓度 (%)	提取率 (%)	碘价 (mg I ₂ /100g)	酸价 (mg KOH/g)	过氧化值 (meq/kg)	含皂量 (%)
0.8	57.3	172.78	1.18	2.64	0.36
1.0	58.1	179.47	0.74	2.11	0.19
1.2	56.7	168.07	0.62	3.02	0.17
1.4	56.2	158.86	0.56	2.66	0.17

注: 1:1 (W/V), pH9.0、45℃水解, 90℃下 1.0% 氯化钠溶液盐析 15min。

1.0% 时鱼油的含皂量显著降低, 随后下降趋势不明显。综上分析, 当氯化钠溶液的浓度为 1.0% 时白鲢鱼油的得率较高, 品质较好。

2.4 盐析时间对白鲢鱼油提取率及性质的影响

表4 盐析时间对白鲢鱼油提取率及性质的影响

Table 4 Effects of salting out time on extraction ratio and properties of oil from silver carp

盐析时间 (min)	提取率 (%)	碘价 (g I ₂ /100g)	酸价 (mg KOH/g)	过氧化值 (meq/kg)	含皂量 (%)
0	62.1	190.22	0.93	1.21	0.49
5	60.8	184.86	0.80	1.56	0.20
15	57.4	174.16	0.60	2.47	0.15
30	56.0	150.12	0.30	2.89	0.12

注: 1:1 (W/V), pH9.0、45℃水解, 1.0% 氯化钠溶液 90℃ 盐析。

盐析时间对白鲢鱼油提取率及性质的影响见表 4。由表 4 可知, 随着盐析时间的延长, 白鲢鱼油的提取率、碘价、酸价和含皂量均呈下降趋势, 过氧化值则逐渐增大。这是由于盐析温度较高, 随着盐析时间的延长, 鱼油中的不饱和脂肪酸部分分解, 使油脂的碘价降低、过氧化值增高。盐析时间从 0 延长到 5min 时鱼油的皂量明显下降。综合分析可知, 提取白鲢鱼油时的盐析时间为 5min。

2.5 盐析温度对白鲢鱼油提取率及性质的影响

表5 盐析温度对白鲢鱼油提取率及性质的影响

Table 5 Effects of salting out temperature on extraction ratio and properties of oil from silver carp

盐析温度 (℃)	提取率 (%)	碘价 (mg I ₂ /100g)	酸价 (mg KOH/g)	过氧化值 (meq/kg)	含皂量 (%)
70	54.7	198.71	0.61	1.17	0.16
80	60.5	188.09	0.59	1.36	0.18
90	60.7	174.68	0.82	1.69	0.22
98	61.0	152.48	0.70	3.47	0.18

注: 1:1 (W/V), pH9.0、45℃水解, 1.0% 氯化钠溶液盐析 5min。

表6 白鲢鱼油中脂肪酸组成

Table 6 Composition of fatty acids from silver carp

脂肪酸	饱和脂肪酸			单烯酸		n-6多烯酸						n-3多烯酸					
	14:0	16:0	18:0	16:1n-7	18:1n-9	18:2n-6	20:2n-6	20:3n-6	20:4n-6	22:3n-6	22:4n-6	20:4n-3	20:5n-3	22:4n-3	22:5n-3	22:6n-3	
含量(%)	2.4	13.2	4.9	8.3	14.7	2.8	3.0	1.0	5.6	3.1	3.2	4.6	15.0	3.6	4.5	10.1	

注: 1:1 (W/V), pH9.0、45℃水解, 80℃下 1.0% 氯化钠溶液盐析 5min。

盐析温度对白鲢鱼油提取率及性质的影响见表 5。

由表 5 可知, 当盐析温度为 98℃ 时白鲢鱼油的提取率最高, 但与 80℃ 相比增长幅度不明显, 而 80℃ 时明显高于 70℃。碘价随着盐析温度的升高而逐渐降低, 这可能是油脂在高温下与空气接触, 加速了不饱和脂肪酸的分解, 从而使油脂的不饱和度降低。80℃ 时鱼油的酸价最低。随着盐析温度的升高, 鱼油的过氧化值逐渐增大, 其中 90~98℃ 时上升趋势特别明显。提高盐析温度, 鱼油的含皂量呈上升趋势, 90℃ 时最高, 98℃ 时略有下降。由以上分析可知, 白鲢鱼油提取过程中宜采用 80℃ 的盐析温度。

2.6 白鲢鱼油脂肪酸组成

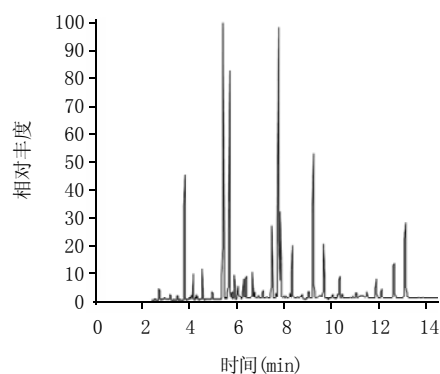


图1 白鲢鱼油脂肪酸组成气相色谱图

Fig.1 GC of composition of fatty acids from silver carp

白鲢鱼油的脂肪酸的气相色谱图见图 1, 具体组成见表 6 和表 7。由表 6 可知, 白鲢鱼油中的 16 种脂肪酸以长链脂肪酸为主, 其中 16:0、18:1n-9、20:5n-3 (DHA) 和 22:6n-3 (EPA) 等 4 种脂肪酸的相对含量较高, 分别为 13.2%、14.7%、15.0% 和 10.1%。由表 7 可知, 白鲢鱼油的 n-3/n-6 高达 2.0, 是一种营养品质很高的油脂。该结果与罗永康报道的白鲢内脏中的脂肪酸组成不同, 主要差异表现为本研究没有检测出奇数碳链脂肪酸, 也没有检测到 18:3n-3, 但检出了 22:5n-3; DHA 含量高于 EPA, 与罗永康报道的相反; n-3/n-6 为 2.0, 明显高于

表7 白鲢鱼油中不同类型脂肪酸的相对含量

Table 7 Relative content of different type of fatty acids from silver carp

脂肪酸类型	饱和脂肪酸	单烯酸	n-6多烯酸	n-3多烯酸
含量(%)	20.5	22.0	18.7	37.8
n-3/n-6			2.0	

文献报道的1.7^[4]。产生该差别的原因可能是原料来源、部位及提取工艺等的不同。

3 结 论

以白鲢腹内脂肪为原料,采用稀碱水解提取法制备白鲢鱼油时,水解液pH、水解温度、氯化钠溶液浓度、盐析时间与温度等提取条件对鱼油的提取率、碘价、酸价、过氧化值和含皂量具有重要影响。白鲢鱼油适宜的制备条件为脂肪糜于pH9.0氢氧化钠溶液(1:1, W/V)45℃水解5min,粗鱼油于1.0% NaCl溶液中80℃盐析5min。该条件制备的鱼油的提取率为60.5%,油中含有16:0、18:1n-9、DHA和EPA等16种脂肪酸,其中DHA和EPA的含量分别为15.0%和10.1%,n-3/n-6为2.0。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 杨官娥,杨琦,赵建滨,等.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.
- [3] 杨官娥,杨琦,赵建滨,等.氨法提取鱼油工艺的研究[J].中国海洋药物,2002,87(3):25-27.
- [4] 罗永康.7种淡水鱼肌肉和内脏脂肪酸组成的分析[J].中国农业大学学报,2001,6(4):108-111.
- [5] 姚婷.海水鱼与淡水鱼 ω -3多不饱和脂肪酸含量的比较研究[J].现代食品科技,2005,21(3):26-29.
- [6] 王建,林秋萍.气相色谱-质谱法测定鱼油脂肪酸[J].中国饲料,2001,17:19-21.
- [7] 鲍丹,陶宁萍,刘茗柯.宝石鱼油的提取、精制及其脂肪酸组成分析[J].食品科学,2006,27(7):169-173.
- [8] 洪鹏志,刘书成,章超桦,等.金枪鱼油的精炼及其脂肪酸组成特征[J].中国油脂,2006,31(6):90-93.