

亚临界流体萃取马鲛鱼加工下脚料中鱼油的研究

毛丽芳¹, 朱新亮², 桑卫国^{1,3*}

(1.宁波大学 海洋学院, 浙江 宁波 315211; 2.安阳漫天雪食品制造有限公司, 河南 安阳 455000;

3.宁波大学 应用海洋生物技术教育部重点实验室, 浙江 宁波 315211)

摘要:以二甲醚为萃取溶剂, 萃取压力始终控制在 0.8~1.0 MPa, 优选亚临界流体萃取马鲛鱼加工下脚料中鱼油工艺条件. 以马鲛鱼油萃取得率为考查指标, 对影响鱼油提取工艺的因素进行了研究. 通过单因素试验探讨了萃取时间、萃取温度、萃取次数对萃取效果的影响, 利用 $L_4(2^3)$ 正交试验法优化亚临界流体萃取马鲛鱼加工下脚料中鱼油的最佳工艺条件. 试验结果表明: 亚临界流体萃取马鲛鱼油的最佳条件为萃取时间 45 min, 萃取温度 40 °C, 萃取 3 次, 在此条件下马鲛鱼油萃取得率为 73.52%, 所得马鲛鱼油各项指标均达到一级油标准. 揭示亚临界流体萃取技术应用于鱼油生产, 具有成本低, 经济效益好的良好前景.

关键词:亚临界流体萃取; 二甲醚; 马鲛鱼; 鱼油

中图分类号: S985.1⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-5132 (2012) 04-0010-06

亚临界流体萃取技术(Sub-critical fluid extraction technology)是利用亚临界流体作为萃取剂, 在密闭、无氧、低压的压力容器内, 依据有机物相似相溶原理, 通过萃取物料与萃取剂在浸泡过程中的分子扩散过程, 达到固体物料中的脂溶性成分转移到液态的萃取剂中, 再通过减压蒸发过程将萃取剂与目的产物分离, 最终得到目的产物的一种新型萃取与分离技术. 也就是说, 亚临界流体萃取是一种以亚临界流体为溶媒提取目标组分技术^[1]. 亚临界流体, 也是一种压力液体, 与超临界流体相比, 具有相似特性和相同的利用方式^[2]. 亚临界流体萃取相比其他分离方法具有环保、非热加工、目标产物活性不被破坏、不氧化, 产能大、可工业化大规模生产; 同时, 节能、运行成本低、操作条件相对温和, 易于和产物分离等优点. 目前, 亚临界流体萃取技术已在植物精油(如玫瑰精油)、葡萄籽原花青素、番茄红素树脂和五味子提取物等提取中规模应用^[3-6].

马鲛鱼(*Cybbium nipponium*)属鲈形目、鲅科、

鲅属, 也称鲅鱼, 体呈梭形, 体侧扁尾柄两侧各有 3 个皮脊, 头中等大, 头长大于体高. 眼较小, 侧位. 口大, 稍斜裂, 吻尖长. 上颌伸越眼后缘下方, 上颌长大于头长的一半. 尾鳍深叉形, 体背侧蓝黑色, 腹侧银白色, 体侧有多列黑色圆斑. 背鳍和尾鳍灰褐色, 其余各鳍黄色^[7]. 其广泛分布于我国黄海、渤海、东海、南海及台湾海峡, 以黄、渤海产量最高, 渔业资源相当丰富, 为我国重要的海洋经济鱼类之一^[8]. 马鲛鱼为近海中上层鱼类, 其肉呈微酸性, 虽肉质相对粗糙, 但蛋白含量高, 且富含高度不饱和脂肪酸, 具较高的营养价值, 目前国内对马鲛鱼的利用主要是冻品及鲜销. 姜永江等^[9]以马鲛鱼为原料, 开发研制马鲛鱼方便制品并实现工业化生产; 李西腾^[10]以马鲛鱼为原料经过采肉、擂溃、成型、加热等工艺研制马鲛鱼丸. 在马鲛鱼制品加工过程中, 对于马鲛鱼加工下脚料大多直接丢弃或冷冻作为动物饲料, 未有效利用.

目前国内外鲜见用亚临界流体萃取马鲛鱼油的报道, 笔者首次引入此法综合利用马鲛鱼加工

收稿日期: 2012-05-20.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://3xb.nbu.edu.cn>

基金项目: 浙江省科技厅科研项目 (2010R50029).

第一作者: 毛丽芳 (1988—), 女, 福建泉州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 水产品综合利用. E-mail: maolifang2010@163.com

*通讯作者: 桑卫国 (1955—), 男, 浙江宁波人, 副教授, 主要研究方向: 功能性食品油脂研究. E-mail: sangweigu@nbu.edu.cn

下脚料,提高马鲛鱼的利用价值,为马鲛鱼加工企业带来可观的经济效益。

1 材料与方法

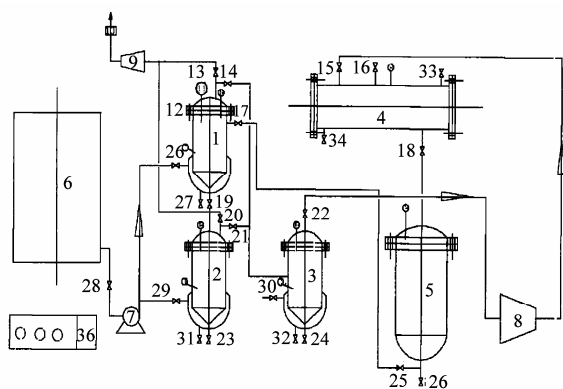
1.1 材料

马鲛鱼加工下脚料来自宁波象山飞日食品有限公司。

亚临界流体:二甲醚(Dimethyl ether, DME),纯度>99.99%;乙醚:分析纯;氢氧化钠、氢氧化钾、95%乙醇、硫代硫酸钠、冰乙酸、碘化钾、盐酸、氯化碘,均为分析纯。

1.2 设备与仪器

亚临界流体萃取装置(图1),设计压力为1.5 MPa;工作压力(表压)为1.0 MPa;总功率为8.25 kW。



1为萃取罐,2为蒸发罐,3为缓冲罐,4为冷凝器,5为溶剂罐,6为热水箱,7为热水泵,8为压缩机,9为真空泵,12为萃取罐快开门装置,13~32为调节阀,33和34为球阀,35为控制面板

图1 CBE-5L 亚临界流体萃取装置

SEMUP-ACS 电子台秤:深圳市成功信诺普电子厂;AB204-S 电子天平:上海帅宁仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,DKS-24 电热恒温水浴锅:宁波江南仪器厂;SZF-06C 测定仪:上海洪纪仪器设备有限公司;三和通风柜:浙江三和科教仪器有限公司;玻璃真空干燥器,微量碱式滴定管,玻璃制称量瓶等。

1.3 试验方法

1.3.1 马鲛鱼油的提取

亚临界流体 DME 萃取马鲛鱼加工下脚料中鱼油的工艺流程如图2所示。将马鲛鱼加工下脚料解冻后,用清水洗净,去除血块、污染物等杂质;切成约 1 cm^3 的块状称量后装入原料袋中,放入并固

定在萃取罐底部,用真空泵将容器中的空气抽尽,真空度(表压)为 -0.1 MPa 以下;利用压力差将溶剂罐内的 DME 注入萃取罐内,通过视镜观察使溶剂略淹没原料为止。采用循环热水对萃取罐进行加热至设定温度, DME 浸提鱼油;待达到设定萃取时间后,将含有脂溶性成分的亚临界流体从萃取罐底部放出,进入蒸发罐进行减压蒸发。具体循环萃取次数依试验而定,萃取结束后,收集蒸发罐底部排出的物质,打开萃取罐口,将萃取残渣(萃取物)取出。

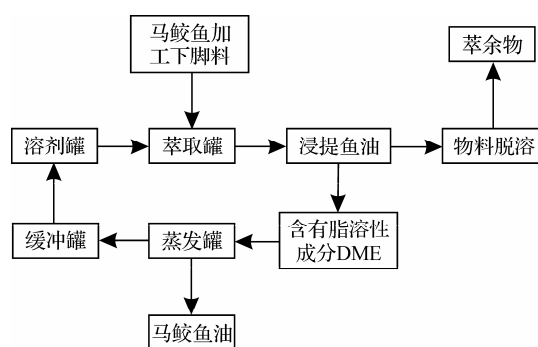


图2 鱼油提取的工艺流程

1.3.2 鱼油提取单因素试验

对亚临界流体 DME 萃取鱼油过程中的3个因素,即萃取时间(min)、萃取温度($^{\circ}\text{C}$)、循环萃取次数进行单因素试验,以确定单因素的最佳水平。

1.3.3 鱼油提取正交试验

试验采用萃取温度、萃取时间、萃取次数 $L_4(2^3)$ 正交试验,各因素水平见表1。

表1 亚临界流体萃取马鲛鱼油的影响因素水平

水平	萃取时间/min	萃取温度/ $^{\circ}\text{C}$	萃取次数/次
1	25	25	2
2	45	40	3

1.4 分析方法

马鲛鱼油萃取得率是亚临界流体萃取效果的主要考察指标,其数值直接影响各影响因素的水平选择,计算粗鱼油萃取得率:

$$y(\%) = m/M \times 100,$$

式中: m 为萃取所得粗鱼油质量(g); M 为马鲛鱼原料投入量(g)。

马鲛鱼油的感官评价及理化指标的参考标准为 SC/T3502-2000(表2和表3),“—”表示标准中无此项规定。

1.4.1 感官评价

对从马鲛鱼加工下脚料中提取的鱼油进行色泽和气味的评价(表 2)。

表 2 鱼油感官要求

项目	精制鱼油	粗鱼油
外观	浅黄色或橙红色	浅黄色或红棕色, 稍有混浊或分层
气味	具有鱼油特有的微腥味, 无鱼油酸败味	具有鱼油的腥味, 稍有鱼油酸败味

1.4.2 鱼油理化指标测定(表 3)

(1) 酸价(AV)测定方法参考《GB/T 5530-2005 动植物油脂酸值和酸度的测定》。

(2) 过氧化值测定方法参考《GB/T 5538-2005 动植物油脂过氧化值的测定》。

(3) 皂化值测定方法参考《GB/T 5534-2008 动植物油脂皂化值的测定》。

(4) 碘值(IV)测定方法参考《GB/T 5532-2008 动植物油脂碘值的测定》。

表 3 鱼油理化指标

项目	精制鱼油		粗鱼油	
	一级	二级	一级	二级
水分及挥发物/%	≤0.1	≤0.2	≤0.3	≤0.5
酸价/(mg·g ⁻¹)	≤1.0	≤2.0	≤8	≤15
过氧化值/(mmol·kg ⁻¹)	≤5	≤6	≤6	≤10
不皂化物/%	≤1.0	≤3.0	—	—
碘价/(g·(100 g) ⁻¹)	≥120	≥120	≥120	≥120
杂质/%	≤0.1	≤0.1	≤0.3	≤0.5

1.4.3 萃余物的水分含量及脂肪残余量测定

萃余物经水分含量测定(参照《GB5009.3-2010 食品中水分的测定》)后, 利用 SZF-06C 脂肪测定仪测定萃余物中的脂肪残余量(%).

2 结果与分析

2.1 马鲛鱼油提取单因素试验

2.1.1 萃取时间对马鲛鱼油提取的影响

利用亚临界 DME 萃取马鲛鱼油, 通过控制面板将温度设定在 40 °C, 依次设定萃取时间为 60、50、40、30、20 min, 循环萃取 2 次, 压力控制在 0.8~1.0 MPa. 以萃取时间为横坐标, 马鲛鱼油萃取得率为纵坐标, 绘制萃取时间对马鲛鱼油萃取得率的影响趋势(图 3). 从图 3 可发现, 在亚临

界流体萃取过程中, 鱼油萃取得率随着萃取时间的延长而不断升高. 萃取 40 min, 鱼油得率达 47.35%, 进一步延长萃取时间, 油脂在萃取釜内溶解度趋于饱和, 得油率仅增加 0.74%、1.24%, 均低于 3.81%, 表明萃取时间并非越长越好, 如果一味追求提高得油率而延长萃取时间, 只能使能耗增加, 萃取效率下降. 故选择萃取时间为 25、40 min 作为正交试验的 2 个水平.

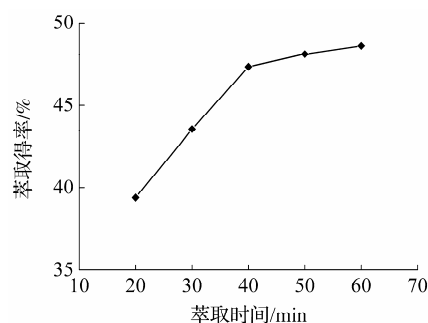


图 3 萃取时间对马鲛鱼油萃取得率的影响

2.1.2 萃取温度对马鲛鱼油提取的影响

称取适量的马鲛鱼加工下脚料, 压力控制在 0.8~1.0 MPa, 通过控制面板控制不同的萃取温度 (20、30、40、50 °C), 萃取 40 min, 并循环萃取 2 次, 以萃取温度为横坐标, 马鲛鱼油提取率为纵坐标, 结果如图 4 所示. 由图 4 可知, 萃取温度对亚临界流体萃取鱼油得率有影响, 随着萃取温度的升高, 萃取得率升高, 温度为 40 °C, 鱼油得率达 45.59%, 温度继续升高达 50 °C, 鱼油得率增长 2.40%. 由于温度升高, 压力会随之上升, 追求以升高温度从而提高萃取得率将带来操作的危险性; 而温度太低可导致溶残高. 故 40 °C 为较佳萃取温度. 萃取温度控制是通过加热夹层循环水至设定温度, 选择温度为 25、40 °C 作为正交试验的 2 个水平.

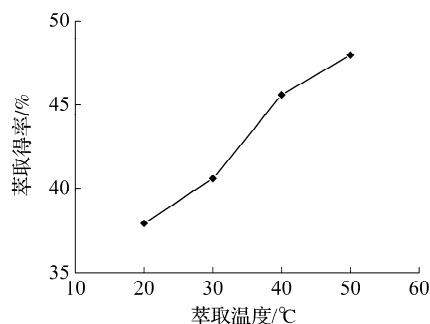


图 4 萃取温度对马鲛鱼油萃取得率的影响

2.1.3 萃取次数对马鲛鱼油提取的影响

马鲛鱼加工下脚料在萃取温度 40 °C, 萃取时间 20 min, 压力控制在 0.8~1.0 MPa 的条件下, 依次收集萃取所得鱼油计算得率, 试验结果如图 5 所示. 由图 5 可知: 萃取次数对鱼油萃取得率影响显著, 随着萃取次数的增加萃取得率逐渐升高. 当萃取次数到 3 次时, 鱼油萃取得率已达到 61.77%, 进一步增加萃取次数, 鱼油萃取得率升高 7.06%, 且萃取目标物中水分占很大的比重. 说明随着萃取次数的增加, 油脂几乎被完全萃取, 增加萃取次数, 只能使能耗增加. 故选择萃取次数为 2 次和 3 次作为正交试验的 2 个水平.

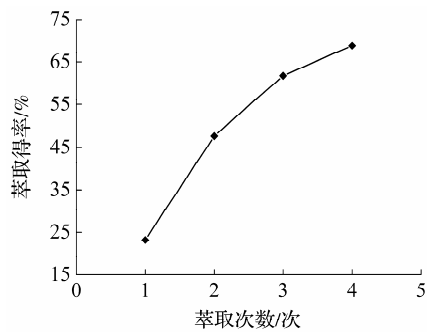


图 5 萃取次数对马鲛鱼油萃取得率的影响

2.2 马鲛鱼油提取正交试验

2.2.1 马鲛鱼油提取正交试验结果

马鲛鱼油提取采用萃取温度、萃取时间、萃取次数 3 因素二水平的 $L_4(2^3)$ 正交试验, 试验结果见表 4.

在马鲛鱼油萃取试验中, 考察指标为萃取得率, 其越高经济价值越大. 由表 4 中萃取得率可知, 2 号试验组的组合条件 $A_1B_2C_2$ 所得的鱼油萃取得率为 67.05%, 为 4 组试验的萃取得率的最高值.

比较表 4 中各因素的 K_1 、 K_2 值, 得在试验设计范围内, 马鲛鱼油提取最优组合条件为 $A_2B_2C_2$, 即萃取时间 45 min, 在 40 °C 下循环萃取 3 次.

表 4 中极差 R 值分析结果: $RC > RB > RA$, 表明影响马鲛鱼油萃取效果 3 个因素的次序为: 萃取次数(C) > 萃取温度(B) > 萃取时间(A).

2.2.2 验证试验

按表 4 中最优组合条件: $A_2B_2C_2$ 进行验证试验, 得到该条件下亚临界流体萃取马鲛鱼加工下脚料中鱼油的萃取得率为 73.52%. 表明亚临界流体萃取马鲛鱼油的最佳条件为萃取时间 45 min, 萃取温度 40 °C, 萃取 3 次, 在此条件下马鲛鱼油萃取得率

表 4 马鲛鱼油提取 $L_4(2^3)$ 正交试验结果

试验组	试验因素			萃取得率/%
	萃取时间(A)/min	萃取温度(B)/°C	萃取次数(C)/次	
1	1	1	1	38.32
2	1	2	2	67.05
3	2	1	2	58.12
4	2	2	1	53.20
K_1	105.37	96.44	91.52	$T=K_1+K_2=216.69$
K_2	111.32	120.07	125.17	
K_1	52.69	48.22	45.76	
K_2	55.66	60.04	62.59	
极差 R	2.97	11.82	16.83	

注: $F_{(1,1)0.10}=39.86$; $F_{(1,1)0.25}=5.83$.

表 5 正交试验方差分析

	方差源	偏差平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	萃取时间	8.85	1	8.85	1.00	—
B	萃取温度	141.73	1	141.73	16.01	—
C	萃取次数	283.08	1	283.08	31.99	—

注: $F_{(1,1)0.10}=39.86$; $F_{(1,1)0.25}=5.83$.

为 73.52%。

2.2.3 L4(23)正交试验方差分析

由表 5 可见, 因素萃取温度(FB)=16.01, 因素萃取次数(FC)=31.99, 均大于 $F(1,1)0.25=5.83$, 表明这 2 个因素对马鲛鱼油提取效果都有影响; 因素萃取时间(FA)=1.00<5.83, 说明萃取时间对于亚临界流体萃取马鲛鱼油的影响较小。综上所述, 萃取次数对亚临界流体萃取马鲛鱼油效果的影响比较大。

2.2.4 萃余物的水分含量及脂肪残余量测定

测定亚临界流体萃取马鲛鱼加工下脚料后所得的萃余物中的水分含量及脂肪残余量(图 6), 萃余物中的水分含量及脂肪残余量从侧面反映了亚临界流体萃取装置综合利用马鲛鱼下脚料的萃取效率。

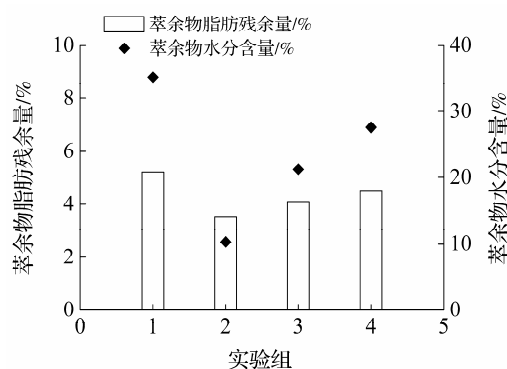


图 6 各组萃余物的脂肪残余量及水分含量

从图 6 可知, 2 号试验组的萃余物水分含量 10.3%, 脂肪残余量仅为 3.5%, 皆为正交试验 4 个组中最低水平, 与表 4 中 2 号试验组的组合条件 $A_1B_2C_2$ 所得的鱼油萃取得率为 67.05%相对应。萃余物中的水分含量越低, 脂肪残余量越少, 越有利于马鲛鱼加工下脚料亚临界萃余物的综合利用。马鲛鱼加工下脚料中蛋白含量高, 经亚临界流体萃取后除去大量水分和脂肪, 剩下高蛋白质含量的萃余物, 加以利用可变成鱼松或优质饲料, 从而大幅度地提高加工下脚料的综合利用率。

2.3 马鲛鱼油感官评价与理化指标

对马鲛鱼油的色泽、气味进行了简单评价, 依次测定鱼油的酸价、过氧化值、碘价和皂化值, 结果见表 6 和表 7。结合表 2、表 3 中的标准可知, 亚临界流体萃取所得马鲛鱼油的酸价 $6.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \leq 8$,

过氧化值 $5.49 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1} \leq 6$, 碘价 $122 \text{ g}/100 \text{ g} \geq 120$, 各项指标均已符合 SC/T3502-2000 中一级粗鱼油的标准。

表 6 马鲛鱼油感官评价结果

外观	气味	酸价(KOH)/(mg·g ⁻¹)
橙红色	腥味, 淡酸败味	6.67

表 7 马鲛鱼油理化指标测定结果

过氧化值/ (mmol·kg ⁻¹)	碘价(I)/ (g·(100 g) ⁻¹)	皂化值 (KOH)/(mg·g ⁻¹)
5.49	122	278

油脂酸价越低, 说明其量越好, 越新鲜。本试验的原料为冷冻马鲛鱼加工下脚料, 测得鱼油的酸价为 $6.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 达到了一级油标准。说明利用亚临界流体萃取马鲛鱼油的工艺是可行的。

3 结语

通过单因素及正交试验研究亚临界流体萃取马鲛鱼加工下脚料中鱼油的最佳工艺条件, 试验结果表明: 影响马鲛鱼油萃取效果的最主要因素是萃取次数, 其次是萃取时间、萃取温度; 最佳萃取工艺条件为萃取时间 45 min, 在 40°C 下循环萃取 3 次, 经验证, 在该条件下马鲛鱼油萃取得率为 73.52%; 所得马鲛鱼油的各项指标均符合 SC/T3502-2000 中一级粗鱼油的标准。

亚临界流体萃取马鲛鱼加工下脚料中的鱼油, 可以开发为食用油, 使食用油品种多样化; 也可通过进一步的精炼、微胶囊化等工艺, 制成具有高保健和高营养的功能性保健品。萃余物可开发研制鱼松或优质饲料, 真正做到物尽其用, 变废为宝, 不仅符合国家提倡的低碳经济加工模式, 还提高了企业的经济效益。

亚临界流体萃取压力低(一般在 1.0 MPa 以下), 萃取温度低, 并无溶剂残留, 可以实现大规模、低成本的工业化生产。由此可知, 利用亚临界流体萃取技术提取马鲛鱼加工下脚料中鱼油具有广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] 刘平怀, 时杰, 沈世军. 亚临界萃取法回收废弃虾蟹壳中虾青素[J]. 精细化工, 2011, 28(5):497-500.

- [2] Mustapa A, Manan Z, Mohd Azizi C, et al. Extraction of β -carotenes from palm oil mesocarp using sub-critical R134a[J]. Food Chemistry, 2011, 125:262-267.
- [3] 林承杰, 张力, 刘明金, 等. 玫瑰精油真空水散冲蒸亚临界流体萃取技术: 中国, 101096614[P]. 2008-01-02.
- [4] 李超, 郑义, 王卫东, 等. 响应曲面法优化亚临界水提取葡萄籽原花青素的工艺研究[J]. 食品科学, 2010, 31(12):6-10.
- [5] 刘玉梅, 刘奎钊, 石波, 等. 一种生产番茄红素油树脂的方法: 中国, 101928473[P]. 2010-12-29.
- [6] 何蓉蓉, 张延延, 曹云峰, 等. 五味子提取物及其制备方法和应用: 中国, 101978990[P]. 2011-02-23.
- [7] 林长华. 漫话马鲛鱼[J]. 中国水产, 2011(3):78-79.
- [8] 黄克勤. 马鲛鱼[J]. 水产科技情报, 1973(11):31.
- [9] 姜永江, 杨文鸽, 王扬, 等. 马鲛鱼方便食品的开发[J]. 食品科技, 2000(6):31.
- [10] 李西腾. 马鲛鱼丸的加工工艺研究[J]. 农业科技与装备, 2011(7):26-29.

Fish Oil Extraction from By-products of Cybium Nipponium Using Subcritical Fluid Extraction Method

MAO Li-fang¹, ZHU Xin-liang², SANG Wei-guo^{1,3*}

(1.School of Marine Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Anyang Food Manufacturing Co. LTD, Anyang 455000, China;

3.Key Laboratory of Applied Technology of Marine Biology of Ministry of Education, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: In this study, the efficacy of subcritical extraction techniques is investigated for extracting fish oil from by-products of Cybium Nipponium. In our experiment, dimethyl ether (DME) was used as an extracting medium, the extracting pressure was set up at 0.8-1.0 MPa. Taking the extraction yield of Cybium Nipponium oil as the examination target, the factors influencing fish oil extraction were observed and recorded. First, discussions are made on the extract time, the extract temperature, and the extract times, all of which are based on the single factor experiment to withdraw the effect the influence. Then an orthogonal experimental design was used, in which the fish oil yield is used as a dependent variable, and the independent variables include extracting time, extracting temperature and extracting times. The results show that the optimal extracting conditions for maximum oil yield are as follows: 45 min extracting time, 40 °C extracting temperature, and 3 extracting times, which generates the oil yield of 73.52%. This study suggests that application of subcritical extraction technology in extraction of fish oil from Cybium Nipponium is an effective and economic approach for producing high quality fish oil at low cost.

Key words: sub-critical extraction; dimethyl ether; scomberomorus; fish oil

(责任编辑 史小丽)