

## 从鱼糜下脚料中提取鱼油的研究

曾学熙，刘书成，欧广勇，章超桦，洪鹏志，吉宏武

(广东海洋大学食品科技学院，广东 湛江 524025)

**摘要：**研究以金线鱼和长蛇鲻的混合鱼糜生产下脚料为材料，利用钾法提取鱼油。结果表明，钾法提取鱼油的工艺参数为：水解 pH 为 7.5，水解温度 70℃，水解时间 55 min，硝酸钾用量 4.5%，盐析时间 30 min，在该条件下鱼油的提取率达到 64.5%。鱼油的理化性质达到了 SC/T3502-2000 标准粗鱼油的二级要求。鱼油中饱和脂肪酸的含量较高，占总量的 48.59%；单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸的含量相当，分别为 24.48% 和 24.49%，多不饱和脂肪酸主要是 DHA 和 EPA，含量分别为 11.18% 和 5.17%。

**关键词：**鱼糜；下脚料；水解；鱼油

中图分类号：TS225.2<sup>4</sup>

文献标识码：A

文章编号：1673-2227-(2007)02-0060-06

## Study on extraction of fish oil from wastes of fish surimi

ZENG Xuexi, LIU Shucheng, OU Guangyong, ZHANG Chaohua, HONG Pengzhi, JI Hongwu

(School of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524025, China)

**Abstract:** Fish oil was extracted from the wastes of fish surimi by the potassium hydroxide hydrolysis. The results show that the process parameters of extraction of fish oil were as follows: hydrolysis temperature 70℃, hydrolysis pH 7.5, hydrolysis time 55 min, the amount of potassium nitrate 4.5%, the saltout time 30 min. Under these conditions, the extraction rate of fish oil was up to 64.5%. The physics and chemistry indexes accorded with the second crude fish oil demand for SC/T3502-2000 standard. The content of the saturated fatty acid was relatively high in fish oil, which accounted for 48.59% of the total amount. The content of monounsaturated fatty acid was equivalent to the content of the polyunsaturated fatty acid, 24.48% and 24.49%, respectively. The polyunsaturated fatty acids were mainly DHA and EPA, the content 11.18% and 5.17%, respectively.

**Key words:** fish surimi; waste; hydrolysis; fish oil

海水鱼类的脂肪组织中富含 n-3 系列多不饱和脂肪酸（DHA 和 EPA），它们具有多种生理活性如增强神经系统功能，益智健脑、预防老年性痴呆症；抑制血小板凝聚、减少血栓形成、防止心脑血管疾病；抗炎、抗癌、增强自身免疫力；保护视力等<sup>[1]</sup>。

以南海低值鱼为原料生产鱼糜的漂洗工艺中会

产生大量的下脚料，主要是鱼肉中的脂肪成分，由于其富含多不饱和脂肪酸，非常容易氧化酸败变质。如果这部分下脚料不及时得到有效处理，不仅浪费资源，而且污染环境。为了高效利用水产品下脚料，生产高附加值产品，本研究从鱼糜下脚料中提取鱼油，为制备高含量的 DHA 和 EPA 保健品奠定基础。鱼油生产的方法有压榨法、淡碱水解法、

收稿日期：2006-11-20；修回日期：2006-12-20

资助项目：2005 粤港关键领域重点突破招标项目（2005A20301002）

作者简介：曾学熙（1982-），男，2005 届本科毕业生。

通讯作者：章超桦，E-mail：lsc771017@163.com

溶剂提取法等<sup>[2]</sup>。压榨法的提取率较低，生产的鱼油质量较差。溶剂法由于耗费大量的有机溶剂，其产品中可能存在溶剂残留，现在也很少有厂家使用。传统的淡碱水解法用的碱液为氢氧化钠稀溶液，盐为氯化钠溶液，这种方法虽然工艺已很成熟，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。杨官娥等<sup>[3]</sup>提出了用钾法提取鱼油的新工艺，该方法在保证提取鱼油的质量和提取率的同时，克服了传统淡碱水解法废弃物不能再利用的缺点；钾盐是传统农业肥料，另外，提取鱼油后的废渣和废液中含有大量的氨基酸和蛋白质，是很好的绿色肥料。因此，本研究以金线鱼 (*Nemipterus virgatus*) 和长蛇鲻 (*Saurida elongata*) 的鱼糜生产漂洗工艺中产生的下脚料为原料，采用钾法提取鱼油，以鱼油的提取率为指标，通过试验确定鱼油提取的工艺参数，并对鱼油的理化性质和脂肪酸组成进行分析，为鱼糜下脚料的综合利用提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

金线鱼和长蛇鲻的混合鱼糜生产下脚料（北海天鲜食品有限公司提供），该鱼糜下脚料是鱼肉漂洗去除物，主要是脂肪和水溶性蛋白质、无机盐、提取物等成分，将漂洗去除物收集，浓缩后即得本研究所使用的鱼糜下脚料，然后在实验室对其进行搅拌绞碎混匀后，分别装袋冷冻（-20℃）备用。

### 1.2 主要仪器

DS-1 高速组织捣碎机，上海标模型厂；HH.SZ1-6 电热恒温水浴锅，上海跃进医疗器械厂；TD5 离心机，长沙英泰仪器公司；SB-2000 旋转蒸发仪，拖普仪器有限公司；GC-14B 气相色谱仪，日本岛津等。

### 1.3 试验方法

**1.3.1 鱼油提取方法<sup>[3]</sup>** 将 30 g 原料放入 250 mL 锥形瓶中，加入 30 g 的水，用 20% KOH 调 pH，放置于水浴中，为避免鱼油中多不饱和脂肪酸的氧化，向锥形瓶中填充氮气。不断搅拌中加热到一定温度，保温一定时间，加入一定量的硝酸钾，搅拌继续保温一定时间，趁热离心，离心分离

出上层油。鱼油提取率的计算如下：

$$\text{鱼油提取率}(\%) = \frac{\text{鱼油的质量(g)}}{\text{原料的质量(g)}} \times 100\%$$

**1.3.2 鱼油的理化性质检测** 感官评定，SC/T3502-2000；水分及挥发物的测定，GB/T5528-1995；酸值的测定，GB/T5530-1998；过氧化值的测定，GB/T5538-1995；不皂化物的测定，GB/T5535.2-1998；皂化值的测定，GB/T5534-1995；碘值的测定，GB/T5532-1995；不溶性杂质的测定，GB/T15688-1995。

**1.3.3 脂肪酸组分分析<sup>[4-5]</sup>** 样品的甲酯化，氢氧化钾甲醇法；气相分析条件，岛津 GC-14B 气相色谱仪；色谱柱，FFAP 石英毛细管柱（中科院大连化物所），30 m × 0.25 mm（内径）× 0.25 μm（膜厚）；检测器 FID，进样口温度 250℃，检测器温度 250℃；色谱柱升温程序，190℃保留 15 min，以 5°C·min<sup>-1</sup> 升至 230℃，直到分析完成；载气为氮气，压力 500 kPa，空气压力 50 kPa，氢气压力 50 kPa，尾吹气压力 200 kPa；分流方式进样，分流比 40 : 1，进样量 1 μL。定性与定量，将脂肪酸甲酯标准品的标准液和样品甲酯化后的溶液在相同条件下分别进样，进样量为 1 μL，以脂肪酸甲酯标准品峰的保留时间进行定性，确定样品中的脂肪酸甲酯的样品峰，用面积百分比法进行定量（不计溶剂峰面积），以确定各种脂肪酸的相对百分含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 pH 对鱼油提取率的影响

在温度 80℃、水解时间 45 min、盐析时间 15 min 和硝酸钾用量 5% 的条件下，分别在 pH 为 6、6.5、7、7.5、8、9 时提取鱼油，结果见图 1。从图看出，在弱酸情况下鱼油的提取率比较低，随着 pH 增大而鱼油的提取率增加，当 pH 为 7.5 时鱼油提取率最大，随着 pH 的进一步增大，鱼油的提取率又有所下降。当 pH 超过 7.5 后，碱性过强，可能使鱼油发生水解生成游离的脂肪酸，影响鱼油的质量。因此以下试验水解 pH 选择 7.5。

### 2.2 温度对鱼油提取率的影响

在 pH 7.5、水解时间 45 min、盐析时间 15 min 和硝酸钾用量 5% 的条件下，分别在水解温度

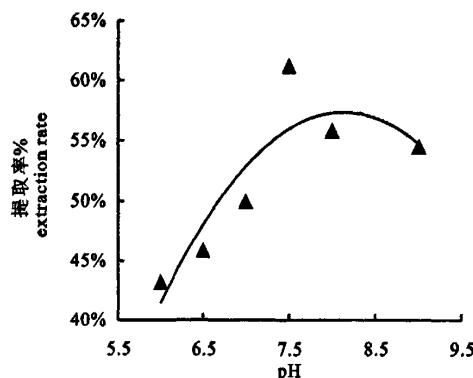


图1 水解pH对鱼油提取率的影响

Fig. 1 Effect of pH on the extraction rate of fish oil

为55、60、65、70、75、80、85℃时提取鱼油，结果见图2。从图看出，当水解温度65℃以前，随着温度的升高鱼油的提取率迅速增加，温度升到65℃时鱼油的提取率达到最大值56.7%，随后又随着温度的升高而又所下降。造成该现象的原因是温度低，蛋白质变性不充分，不利于原料中油脂的释放，使得鱼油的提取率较低；温度高虽然有利于蛋白质的变性使油脂充分释放，但是，温度高会使油脂发生水解，而且容易使其中的多不饱和脂肪酸发生氧化，影响鱼油提取率和质量。因此，以下试验水解温度选择65℃。

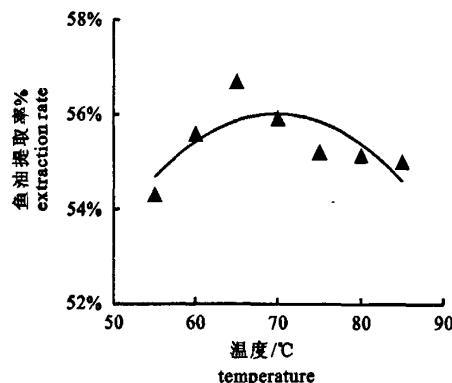


图2 水解温度对鱼油提取率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the extraction rate of fish oil

### 2.3 水解时间对提取率的影响

在pH 7.5、水解温度65℃、盐析时间15 min和硝酸钾用量5%的条件下，分别在保温时间为

35、40、45、50、55、60 min时提取鱼油，结果见图3。从图看出，随着水解时间的增加，鱼油的提取率也随着增加，当水解时间为55 min时鱼油的提取率达到最大值57.2%，再延长水解时间，鱼油的提取率反而有所下降。一定的水解时间可以使鱼油充分分离，提高鱼油得率，但过长的水解时间可能会使鱼油发生水解和氧化反应而造成鱼油的损失。因此，以下试验水解时间选择55 min。

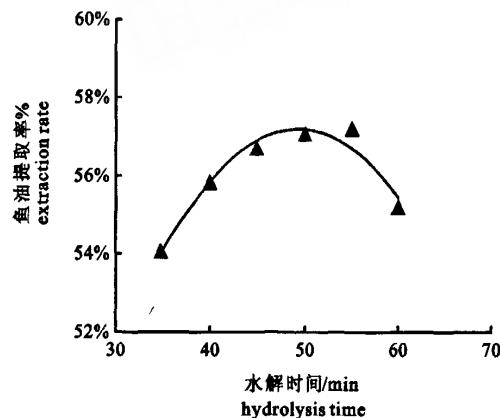


图3 水解时间对鱼油提取率的影响

Fig. 3 Effect of time on the extraction rate of fish oil

### 2.4 盐析时间对提取率的影响

在pH 7.5、水解温度65℃、水解时间55 min和硝酸钾用量5%的条件下，分别在盐析时间为10、15、20、25、30 min时提取鱼油，结果见图4。从图看出，盐析时间在10~15 min时，鱼油提取率比较低，在15~20 min时，鱼油提取率急剧增加，且在20 min时有最大值62.5%，随后又呈下降趋势。因此，以下试验盐析时间选择20 min。

### 2.5 硝酸钾用量对提取率的影响

在pH 7.5、水解温度65℃、水解时间55 min和盐析时间20 min的条件下，分别在硝酸钾用量为4%、4.5%、5%、5.5%、6%时提取鱼油，结果见图5。从图得到，硝酸钾用量小于5%时，随着硝酸钾用量的增加，鱼油提取率增加，在硝酸钾用量为5%时鱼油提取率达到最大，用量超过5%，鱼油的提取率又有所降低。因此，硝酸钾用量选择5%。

## 2.6 正交优化试验

根据单因素试验，选择水解温度、pH、硝酸

钾用量和盐析时间4因素，分别设定3水平进行正

交优化试验，因素水平表见表1。

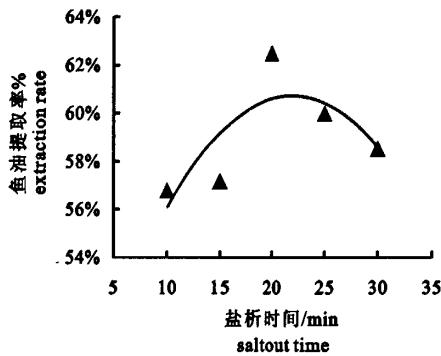


图4 盐析时间对鱼油提取率的影响

Fig. 4 Effect of saltout time on the extraction rate of fish oil

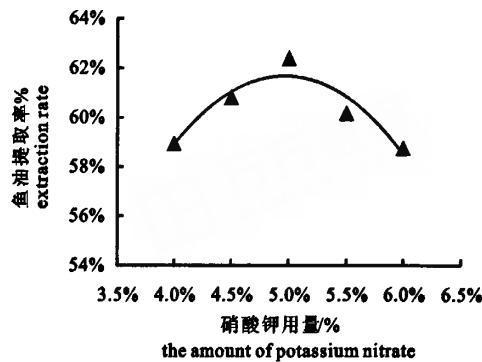


图5 硝酸钾用量对鱼油提取率的影响

Fig. 5 Effect of the amount of potassium nitrate on the extraction rate of fish oil

表1  $L_9(3^4)$  因素水平表

Tab. 1  $L_9(3^4)$  factors and levels

水平 levels	温度/℃ temperature		pH	硝酸钾用量/% the amount of potassium nitrate	盐析时间/min saltout time
	A	B	C		
1	60	7.5	4.5	20	
2	65	8.0	5.0	25	
3	70	8.5	5.5	30	

表2  $L_9(3^4)$  正交试验方案与结果

Tab. 2  $L_9(3^4)$  orthogonal experiment design and result

试验号 no.	温度/℃ temperature		pH	硝酸钾用量/% the amount of potassium nitrate		盐析时间/min saltout time	鱼油提取率/% extraction rate of fish oil
	A	B		C	D		
1	60	7.5		4.5	20		61.3
2	60	8.0		5.0	25		60.8
3	60	8.5		5.5	30		60.7
4	65	7.5		5.0	30		60.9
5	65	8.0		5.5	20		55.3
6	65	8.5		4.5	25		58.2
7	70	7.5		5.5	25		63.8
8	70	8.0		4.5	30		62.7
9	70	8.5		5.0	20		59.3
K <sub>1</sub>	60.93	62.00		60.73		58.63	
K <sub>2</sub>	58.13	59.60		60.33		60.93	
K <sub>3</sub>	61.93	59.40		59.93		61.43	
R	3.80	2.60		0.80		2.80	

对正交优化试验方案的结果进行极差分析, 结果见表2。从极差R值可以看出 $R_A > R_D > R_B > R_C$ , 即水解温度对鱼油的提取率影响最大, 其次为盐析时间和水解pH, 硝酸钾用量对鱼油的提取率影响最小。从K值可以看出, 钾法提取鱼油的最佳工艺参数为 $A_3B_1C_1D_3$ , 即水解温度70℃, pH为7.5, 硝酸钾用量4.5%, 盐析时间30 min, 水解时间55 min。在该条件下进行3个平行验证试验, 结果表明, 在优化条件下鱼油的提取率达到64.5%, 高于正交试验中不同因素水平组合的提取率。

杨官娥等<sup>[3]</sup>利用钾法从鱿鱼肝脏中提取鱼油的工艺参数为水解温度80~90℃, pH 8~9, 水解时间30 min, 盐析时间15 min, 盐用量为鱼肝重的4%。吴燕燕等<sup>[9]</sup>利用钾法从罗非鱼内脏中提取鱼油的工艺参数为水解温度70~80℃, pH 8, 水解时间40 min,  $KNO_3$ 用量 $6\text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$ , 盐析时间10 min。扬明等<sup>[10]</sup>利用钾法从鲫鱼内脏中提取鱼油的工艺参数为水解温度75℃, pH 8, 水解时间55 min,  $KNO_3$ 用量 $6\text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$ , 盐析时间10 min。本研究确定的工艺参数与前人的研究相比, 水解温度和pH偏低, 而水解时间或盐析时间偏长, 盐用量基

本一致, 这可能是由于原料特性和鱼油含量不同所造成的。本研究是以鱼糜下脚料为原料, 油脂含量较高, 而且在鱼糜生产过程中, 收集这些下脚料要经过浓缩工序, 使得下脚料暴露在空气中的时间较长, 过氧化值偏高, 如果水解温度和pH过高, 将会导致鱼油发生水解而使鱼油的酸价过高, 这将在鱼油的精炼过程中造成较大的损失。虽然本工艺的水解时间和盐析时间偏长, 但鱼油提取过程是在填充氮气情况下进行, 可以避免鱼油过氧化值的进一步升高。因此, 针对鱼糜下脚料的特性, 通过正交优化试验确定了较为合理的提取鱼油工艺参数。

## 2.7 鱼油的理化性质

对在优化条件下提取的鱼油进行理化性质分析, 结果见表3。从表看出, 钾法提取的鱼油的理化性质均达到了我国水产行业规定的SC/T3502-2000标准的粗鱼油二级要求。鱼油的过氧化值较高, 可能是原料在空气中暴露的时间过长的缘故。另外, 粗鱼油中还含有一定量的非甘油酯杂质成分如蛋白质、色素等, 这些杂质成分不仅影响鱼油的稳定性, 而且影响鱼油的进一步深加工, 通过一系列精炼工艺(脱胶、脱酸、脱色和脱臭等)过程可以除去过氧化物和非甘油酯等杂质成分。

表3 鱼油的理化性质  
Tab. 3 Physics and chemistry indexes of fish oil

指标 index	测定值 measured value	一级标准 primary standard	二级标准 secondary standard
外观 appearance	浅黄色, 稍有混浊	浅黄色或红棕色, 稍有浑浊或分层	
气味 smell	具有鱼腥味, 稍有鱼油的酸败味	具有鱼油的腥味, 稍有鱼油酸败味	
酸值/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ acid value	1.8	$\leq 8$	$\leq 15$
过氧化值/ $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ peroxide value	8.7	$\leq 6$	$\leq 10$
水分及挥发物/% water and volatile matter	0.42	$\leq 0.3$	$\leq 0.5$
不溶性杂质/% insoluble impurities	0.45	$\leq 0.3$	$\leq 0.5$
碘值/ $I_2\text{ g}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ iodine value	125.7		$\geq 120$
不皂化物/% nonsaponifiable matter	1.3	-	-
皂化值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ saponification value	161.88	-	-

## 2.8 脂肪酸组成分析

对提取获得的鱼油进行气相色谱分析, 结果见表4。由表看出, 从鱼糜下脚料中提取的粗鱼油饱和脂肪酸的含量较高, 占总量的48.59%, 饱和脂肪酸主要以14:0、16:0、18:0, 含量分别为

4.26%、30.9%和9.22%; 单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸的含量相当, 分别为24.48%和24.49%, 单不饱和脂肪酸主要有16:1和18:1, 含量分别为7.58%和15.24%, 多不饱和脂肪酸主要是DHA和EPA, 含量分别为11.18%和5.17%。

总体上看，从鱼糜下脚料中提取的鱼油脂肪酸组成具有明显的水产油脂特征，脂肪酸主要以中长链为主，DHA 和 EPA 的含量相对较高，可进一步采用其他的物理化学或者脂肪酶法富集其中的 DHA 和 EPA，开发高含量的 DHA 和 EPA 鱼油保健品，提高产品的附加值，为鱼糜下脚料的综合利用提供参考。

表 4 鱼油的脂肪酸组成

Tab. 4 Fatty acids composition of fish oil

序号 no.	保留时间/min retention time	脂肪酸 fatty acid	含量/% relative content
1	3.64	14:0	4.26
2	4.72	15:0	1.47
3	6.25	16:0	30.90
4	6.76	16:1	7.58
5	8.13	16:2	1.26
6	8.38	17:0	1.65
7	11.42	18:0	9.22
8	12.16	18:1	15.24
9	13.97	18:2	0.79
10	16.71	18:3	0.56
11	19.26	20:0	0.58
12	19.81	20:1	1.66
13	21.16	20:2	0.43
14	22.44	20:3	1.68
15	22.84	20:4	0.31
16	24.12	20:5(EPA)	5.17
17	24.74	22:0	0.51
18	28.58	22:3	0.67
19	29.64	22:4	0.64
20	31.20	22:5	1.80
21	32.51	22:6(DHA)	11.18
22		其他 others	2.44
饱和脂肪酸 saturated fatty acid			48.59
单不饱和脂肪酸 monounsaturated fatty acid			24.48
多不饱和脂肪酸 polyunsaturated fatty acid			24.49
DHA + EPA			16.35

### 3 结论

钾法从鱼糜下脚料中提取鱼油的工艺参数为水解温度 70℃，pH 为 7.5，水解时间 55 min，硝酸钾用量 4.5%，盐析时间 30 min，在该条件下鱼油的提取率达到 64.5%。鱼油的理化性质达到了 SC/T3502-2000 标准粗鱼油的二级要求。鱼油中饱和脂肪酸的含量较高，占总量的 48.59%，饱和脂肪酸主要以 14:0、16:0、18:0，含量分别为 4.26%、30.9% 和 9.22%；单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸的含量相当，分别为 24.48% 和 24.49%，单不饱和脂肪酸主要有 16:1 和 18:1，含量分别为 7.58% 和 15.24%，多不饱和脂肪酸主要是 DHA 和 EPA，含量分别为 11.18% 和 5.17%。

### 参考文献：

- [1] 沈月新, 章超桦. 水产食品学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 43-45.
- [2] 黄志斌. 水产品综合利用工艺学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1992: 39-43.
- [3] 杨官娥, 杨琦, 赵建滨, 等. 钾法提取鱼油的工艺研究 [J]. 山西医科大学学报, 2001, 32 (1): 31-32.
- [4] 卞峻, 曲忠文. 鱼油制品中 DHA/EPA 检测方法的研究 [J]. 食品科学, 2001, 22 (10): 76-78.
- [5] 郑文晖, 谭炳炎, 汤丽芬, 等. 气相色谱法测定线虫中的脂肪酸含量 [J]. 色谱, 1996, 14 (1): 53-54.
- [6] 汪之和. 水产品加工和利用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 256-262.
- [7] 纪家笙, 黄志斌, 杨运华, 等. 水产品工业手册 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 345-350.
- [8] 尚德荣. 鱼油中水分及挥发物检测方法的研究 [J]. 饲料工业, 1999, 20 (2): 39.
- [9] 吴燕燕, 李来好, 李刘冬, 等. 罗非鱼油的制取工艺及其抗氧化方法 [J]. 无锡轻工大学学报, 2003, 22 (1): 86-89.
- [10] 扬明, 张年风, 徐菊. 鱼油提取及抗氧化性能研究 [J]. 扬州大学烹饪学报, 2005 (2): 53-56.