

南极磷虾脂质的研究进展

刘志东¹, 陈雪忠¹, 陈勇², 曲映红³, 施文正³, 冯春雷¹, 刘勤¹, 刘健¹, 黄艳青¹, 屈泰春¹, 高飞⁴,
冯实⁴, 马庆保³, 黄洪亮¹

(1. 中国水产科学研究院东海水产研究所, 上海 200090) (2. 上海开创远洋渔业有限公司, 上海 200090) (3. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306) (4. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 哈尔滨 150076)

摘要: 南极磷虾是南大洋生态系统能量和物质流动的关键环节, 在南大洋的食物链(网)中处于核心地位。南极磷虾可能也是地球上多细胞生物中生物量最大的单种生物。南极磷虾因其巨大的生物资源量及其良好的营养、功能特性和应用价值而受到广泛关注。本文综述了南极磷虾脂质的分布、组成和含量, 营养与功能特性; 分析了捕获时间、区域、年龄, 生长阶段和环境等因素对南极磷虾脂质含量及其组成的影响; 比较了南极磷虾脂质的物理、化学和生物提取方法的优势与不足; 评述了南极磷虾脂质加工和利用的现状和存在的主要问题; 介绍了南极脂质及其产品的稳定性研究进展。本文总结、分析, 评价了为国内外南极磷虾脂质研究和开发利用的进展并展望了未来的发展方向和前景。

关键词: 南极磷虾; 脂质; 研究; 利用; 进展

文章编号: 1673-9078(2015)8-348-355

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.8.054

Advances of Research on the Lipids from Antarctic krill (*Euphausia superba*)

LIU Zhi-dong¹, CHEN Xue-zhong¹, CHEN Yong², QU Ying-hong³, SHI Wen-zheng³, FENG Chun-lei¹, LIU Qin¹,
LIU Jian¹, HUANG YAN-qing¹, QU Tai-chun¹, GAO Fei⁴, FENG Shi⁴, MA Qing-bao³, HUANG Hong-liang¹

(1. East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200090, China) (2. Shanghai Kaichuang Deep Sea Fisheries Co., Ltd., Shanghai 200090, China) (3. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China) (4. School of Food Science and Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 50076, China)

Abstract: Antarctic krill (*Euphausia superba*) plays a central role in the Antarctic waters Ecosystem. Antarctic krill likely has the largest biomass in multi-cellular animal species on the earth. It has been paid more attention on large biomass and potential value of Antarctic krill in recent years. Lipids derived from Antarctic krill have good nutritional properties, functional properties and applicable values. This paper reviews the distribution, content, composition, nutritional and functional properties of lipids derived from Antarctic krill, analyzes the captured time, captured location, age, growth stage and environment effect on the content, composition of lipids derived from Antarctic krill. This paper compares the advantages and disadvantages on the methods of lipid extraction, including physical, chemical and biological processes, introduces the processing and utilization technology on lipid derived from Antarctic krill in domestic and abroad. This paper also introduces that the stability of lipid and its products derived from Antarctic krill. In conclusion, this paper summarizes, analyzes and evaluates that the advance of research and utilization on lipids derived from Antarctic krill in domestic and abroad. It points out the direction of processing and utilization of Antarctic krill lipid and puts forward its prospect.

Key words: Antarctic krill; lipid; research; utilization; advance

收稿日期: 2014-06-12

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(2011M06); 农业部渔业装备与工程技术重点实验室开放课题(2012002); 国家“863”计划(2012AA092304)

作者简介: 刘志东(1976-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 水产品加工与产物资源利用

通讯作者: 黄洪亮(1964-), 男, 本科, 研究员, 研究方向: 远洋与极地生物资源开发利用

南极磷虾属于节肢动物门(Arthropoda), 甲壳动物亚门(Crustacea), 软甲纲(Malacostraca), 磷虾目(Euphausiacea), 磷虾科(Euphausiidae), 磷虾属(Euphausia)。生活在南极海域的磷虾有 7~8 种, 一般将生活在南纬 50°以南环南极海域的磷虾统称为南极磷虾, 但通常所讲南极磷虾指的是南极大磷虾(Euphausia Superba Dana)。南极磷虾是南大洋生态系统能量和物质流动的关键环节, 在南大洋的食物链(网)中处于核心地位^[1~2]; 可能也是地球上多细胞生物中生物量最大的单种生物。据估计其生物量约为 6.5~10 亿 t, 每年可捕获量约为 0.6~1.0 亿 t, 而且不会影响南大洋生态系统的平衡, 目前处于尚未充分开发利用的状态。由于南极磷虾长期处于寒冷、无污染的南极水域而使其具有产生特殊生物活性物质的潜力。因此, 南极磷虾已经成为近年来食品、医学和药学等学科的研究热点之一^[3]。我国关于南极磷虾脂质的研究刚刚起步, 开展南极磷虾脂质的基础研究, 加工、贮藏和利用技术的研究, 探索适合我国国情的南极磷虾脂质产业化路径具有重要意义。本文综述了国内外南极磷虾脂质研究的进展, 以期为我国南极磷虾脂质基础与应用研究提供参考。

1 南极磷虾脂质的组成和含量及其影响因素

1.1 南极磷虾脂质的分布、组成和含量

南极磷虾脂质主要沿南极磷虾消化道分布, 位于肌肉束下部和靠近外壳的连接组织; 主要包括甘油三酯(32~60%)、磷脂(13~33%)、固醇(13%)、酯类(12%)和游离脂肪酸等及其衍生物^[3]。南极磷虾脂质中多不饱和脂肪酸(PUFA)含量较高(不饱和脂肪酸约占总脂肪酸含量的 49.1~67.6%), 特别是 DHA 和 EPA 的含量约占不饱和脂肪酸含量的 79.1~89.2%, 磷脂含量的 50%。此外, 南极磷虾还含有丰富的类胡萝卜素、虾青素和脂溶性维生素(如维生素 A、维生素 E)等^[4~5]。南极磷虾脂质的红色就是由于类胡萝卜素和虾青素的存在。富含中性脂质的南极磷虾油中虾青素的含量为 0.07~0.15%。Bunea 等(2004)研究发现南极磷虾脂质中的 ω -3 PUFA 主要与磷脂(PL)相连接而存在, 而鱼类脂质中的 ω -3 PUFA 主要与甘油三酯(TG)相连接而存在^[6]。因此, 南极磷虾脂质具有不同于其他海洋来源脂质的独特功能和营养特性。

1.2 影响南极磷虾脂质组成和含量的因素

研究表明, 南极磷虾脂质的含量和组成取决于南极磷虾捕获的时间, 区域, 生长阶段和环境, 摄入的

食物以及冻结和贮存方式等^[7~9]。

时间性: 南极磷虾高脂含量范围(4.0~6.0%, *m/m*), 低脂含量范围(2.0~3.0%, *m/m*); 这种含量差别与时间密切相关。南极磷虾主要的产卵季节是在 1~3 月, 而高脂含量主要集中在(70~90%) 3~7 月。在摄食阶段, 南极磷虾的脂质含量低; 产卵(9/10~12 月)前与产卵(3~4 月)后的脂质含量是不同的, 后者高。2008 年的资料也表明, 在同一个捕捞区域, 南极磷虾高脂含量出现在捕捞季的 4~5 月; 2009 年的资料表明, 南极磷虾高脂含量出现在捕捞季的 5 月和 8 月。Orkney 和 Elephant Islands 的南极磷虾在每个捕捞季中间时的脂质含量高达(4.0~6.0%, *m/m*); 而在两个捕捞季的交替处, 南极磷虾的脂质含量最低(2.0~3.0%, *m/m*)。智利 Tharos 公司分析了 2008 年底-2009 年中捕获南极磷虾的脂质含量, 结果表明南极磷虾总脂质含量主要取决于高脂含量所处的月份。Nobakasu Shibata (1982)研究发现, 南极磷虾脂质含量在春/夏(捕捞季的早期)呈现上升趋势, 磷脂含量的变化呈现相反的趋势, 随着季节的顺延而减少; 而甘油三酯的含量则随着季节的顺延而增加。Wilhelm Hagen 等(1996)记录了脂质的季节性动力学变化, 南极春季, 南极磷虾脂质含量最低; 南极夏季, 南极磷虾脂质含量中等; 南极秋季(主要是 4~5 月), 南极磷虾脂质含量最高。南极磷虾脂质含量还与年龄密切相关, Jaime 等(2009)研究发现幼虾的脂质含量为 13.02±3.50 (10 只), 成年雄性南极磷虾的脂质含量为 10.23±4.32 (10 只), 成年雌性南极磷虾的脂质含量为 20.11±2.52 (15 只), 成年雌性、已生产南极磷虾的脂质含量为 13.19±2.33 (7 只)^[10]。Clarke 等研究发现雌性南极磷虾的总脂质含量在夏季的交配期增加, 雄性和未成熟南极磷虾的脂质含量在冬季也有一些增加, 雌性南极磷虾的脂质含量是雄性的 2 倍; 怀孕的雌性南极磷虾还含有稳定的磷脂^[4]。

区域性: 南极磷虾主要产卵和育婴区域位于南极半岛西部。栖息于南乔治亚岛和南极洲印度洋部分的南极磷虾, 磷脂含量存在明显减少趋势, 甘油三酯含量存在明显增加趋势。乔治亚岛海域南极磷虾磷脂的含量约为 1.3~9.9%, 甘油三酯的含量约为 32~37%; 南极洲印度洋海域南极磷虾脂质的含量约为 1.4~6.8%, 磷脂的含量约为 20~33%, 甘油三酯的含量从 32% 增加到 53%; 在其他海域(南极磷虾捕获的大多数区域)脂质含量变化范围为其正常含量变化的 3~5%; 南设得兰群岛海域南极磷虾固醇含量最低(大约 4%); 南奥克兰群岛海域南极磷虾脂质含量最高(约为 11~13%)。

此外, 研究还发现南极磷虾脂质组成和含量还与其加工、贮存时间, 方式等相关。新鲜南极磷虾甘油三酯受到的影响最小、含量较稳定, 甘油二酯和胆固醇酯受到的影响其次, 磷脂最易受影响。在传统加工方法中, 南极磷虾磷脂与压榨饼中的蛋白质相连。因此, 南极磷虾粉中磷脂的含量通常较高。在南极磷虾脂质含量高的季节, 南极磷虾粉中的脂质含量达到16~18%; 此时, 南极磷虾油中中性脂的含量则很低(占原料虾的0.3~1.0%)。所以, 采用非传统方法生产南极磷虾粉中固体部分具有较高的脂质含量(1.0~25.0%), 剩余的粘性水(0.7~1.6%)呈黄色, 获得的南极磷虾粉的脂质含量范围为20~26%。南极磷虾冻藏期间, 冻藏条件的差异也会影响脂质的脂肪酸组成, 饱和度, 营养价值和脂质氧化的稳定性; 这与南极磷虾初始的脂质含量, 捕捞方式和生活地域有关。在25℃条件下贮存30d后, 南极磷虾脂质中的游离脂肪酸几乎都是双键的; 贮存6个月后, 70%的磷脂被降解; 在新鲜南极磷虾中没有发现单甘油脂, 冻藏几个月后则出现^[5]。

2 南极磷虾脂质的营养和生理功能

南极磷虾脂质组分的复杂性, 来源的独特性和结构的新颖性赋予了其独特的营养和生理功能。研究表明, 南极磷虾中 ω -3 PUFA、EPA和DHA含量较丰富, 且主要与磷脂相连, 这可能与南极磷虾主要摄食单细胞的南极藻类有关。EPA和DHA作为一种生物活性 ω -3系PUFA与健康密切相关, 如降低心脑血管疾病的风险。南极磷虾磷脂的含量约占南极磷虾油的40%, 较高的磷脂含量形成了南极磷虾油迥异于其他膳食脂质的良好特性。研究发现, 脂质中 ω 6/ ω 3脂肪酸及饱和脂肪酸/不饱和脂肪酸的比例低, 通常更有益于人体健康。南极磷虾磷脂中 ω 6/ ω 3脂肪酸及饱和脂肪酸/不饱和脂肪酸的比例低于南极磷虾甘油三酯。磷脂和甘油三酯需要不同的消化酶系, 因此, n-3 PUFA在生物利用度和组织 accretion 方面具有一定的差异。反之, 这也促使其形成了不同的生理和健康功效(Amate, Gil, & Ramirez, 2001, 2002; Matthews et al., 2002)。因此, 南极磷虾油磷脂中酯化了的EPA和DHA可能对人体具有重要的健康功效。

EPA和DHA酯化的磷脂是令人感兴趣的, 先前已有相关报道(Saether et al., 1986)。然而, 摄入南极磷虾油中 ω -3 PUFA与其他膳食脂肪酸益处对比的可靠数据依然缺乏。因此, 进一步的研究需要做这方面的对比, 以加深南极磷虾和其他来源 ω -3 PUFA营养价值和健康功效对比的理解。

Kevin 等(2009)开展了南极磷虾油对超重和肥胖成年人血清中EPA和DHA含量的影响及其安全性, 耐受性和其他代谢指标的评价研究。研究结果表明, 受试者经过4周的正极磷虾油和鲑鱼油营养强化, 与对照组(橄榄油)相比, 服用南极磷虾油的受试者血清中EPA和DHA含量增加极为显著($P<0.001$); 南极磷虾油组的血压降低与鲑鱼油组和对照组相比, 差异不明显; 南极磷虾油组的血清尿素氮含量与鲑鱼油组相比显著降低($P<0.006$)。此外, 与鲑鱼油组和对照组相比, 南极磷虾油具有较好的营养耐受性和安全性, 无副作用^[11]。王亚恩(2011)采用无水乙醇浸提法从南极磷虾粉中提取南极磷虾油并开展了相关功能特性实验。研究结果表明, 南极磷虾油对高脂血症大鼠具有较好的降脂功能和抗氧化作用; Morris水迷宫实验和Y型迷宫刺激器实验结果表明, 南极磷虾油具有一定的改善大鼠学习记忆的功效。分析原因可能与南极磷虾油能够通过大鼠血脑屏障, 增加大鼠脑内DHA含量有关。而Marzo等研究发现南极磷虾油可以显著增加脑磷脂DHA水平, 进一步证实了这种推测, 但其确切机制尚不清楚^[12]。赵静(2012)研究发现南极磷虾磷脂能够降低衰老小鼠体内MDA水平, 同时提高机体内CAT、SOD、GSH-PX等抗氧化酶含量, 延缓肝脾等脏器衰老水平。切片实验结果表明南极磷虾磷脂能够修复皮肤衰老造成的损伤, 效果与磷脂含量呈正相关^[13]。迟雅丽等采用酶解辅助有机溶剂法提取南极磷虾油并研究了其生物活性。体外活性结果表明, 南极磷虾油对tBOOH引起的腹腔巨噬细胞氧化应激保护作用显著($P<0.05$), 并对Hela肿瘤细胞增殖具有显著的抑制作用($P<0.05$)^[14]。综上所述, 南极磷虾脂质具有预防和缓解心脑血管疾病、增强抗氧化、炎症性反应疾病、增强记忆力、抗肿瘤、提高免疫力, 减肥等作用。此外, Duan Jingyun等(2010)采用含20%南极磷虾油(甲壳素, m/m)的甲壳素溶液(3%)研究其对冷藏鱼片贮藏稳定性的影响。新鲜的(Ophiodon elongates)鱼片利用真空方式浸渍溶液, 采用真空或气调(MA)(60% CO₂+40% N₂)形式包装, 2℃贮存21d, 评价其物理化学和微生物品质。甲壳素-南极磷虾油没有改变新鲜鱼片的色泽, 也没有影响消费者对加工和未加工鱼片的接受度。与对照组相比, 基于结实的感官和更少的腥味总体品质而言, 消费者更加喜欢涂有甲壳素, 加工过的样品^[15]。基于南极磷虾脂质良好的营养和功能特性, 其在食品、营养保健品、饲料、药品和化妆品等领域具有重要的应用, 目前已经开发了南极磷虾脂质软胶囊等产品, 未来的发展方向主要是营养品级和药品级的南极磷虾脂质。因此, 南极磷虾

脂质具有良好的研究和开发利用前景。

3 南极磷虾脂质的提取方法

生物脂质的提取方法主要分为三类：物理法（粉碎，加热，压榨，离心/过滤等）。物理法的优势：无化学溶剂残留；不足：加工过程的热处理强度（延长或反复受热）和时间可能影响脂质提取物的品质。化学法（Bligh and Dyer 法，索式提取法，快速溶剂提取

法，微波辅助提取，酸-碱辅助提取，超临界流体提取，膜辅助-超临界 CO₂ 提取等）。化学法的优势：提取速度较快，提取率较高；不足：溶剂残留、影响产品品质，前期和过程成本较高（超临界 CO₂ 提取法）。生物法（酶解法，自溶法，发酵法等）。生物法的优势：环境友好、反应条件温和；不足：过程因素控制较难，耗时长，产品品质低^[16]。南极磷虾脂质的提取主要是基于上述基本方法单独或者联合开展。

表 1 海洋生物脂质的化学提取方法^[16-18]

Table 1 The chemical extraction methods of lipids derived from marine biology

方法	所用溶剂	优势	劣势
Bligh and Dyer 法	甲醇, 氯仿	脂质提取的公认/传统方法, 提取率较高, 主要用于确定总脂, 无需预干燥	氯仿和甲醇对人体/环境有副作用, 溶剂消耗量大, 操作繁琐费时, 通常不能用于工业化生产。
索式提取法	正己烷, 甲苯, 丙酮, 石油醚, 环己烷	操作简便, 非氯有机溶剂, 脂质可以继续使用	提取率低于 Bligh and Dyer 法, 提取的脂质不是总脂, 需要特殊的设备, 操作繁琐费时, 结果取决于 (溶剂组分, 提取次数), 溶剂消耗量大
快速溶剂提取	二氯甲烷/正己烷	提取率较高, 耗时短, 多用于提取环境污染物, 试剂毒性较小, 脂质可以继续使用	提取的脂质不是总脂, 溶剂用量大
超临界流体提取	CO ₂	提取效率高, 速度快, 耗时短, 溶剂残留少, 污染小, 脂质可以继续使用	仪器设备较贵, 前期成本较高

3.1 南极磷虾脂质的实验室提取

国外, 目前南极磷虾油的提取主要采用利用丙酮和乙醇的两步提取法 (Beaudoin & Martin, 2004; Sampalis, 2007)。然而, 这种方法需要两个独立的提取步骤, 耗时长。此外, 两步提取法没有提及提取前南极磷虾中水的去除。因为水会干扰溶剂对脂质的提取, 虾油提取前去除水可以极大提高提取效率并减少油中水的含量 (Dunford, Temelli, & LeBlanc, 1997; Nilsson, 1996)。Bruheim 等 (2008) 采用超临界 CO₂ 流体技术, 以 20% 的乙醇作为夹带剂提取南极磷虾油。这种方法需要在脂质提取前在超过 50 °C 条件下热钝化样品的脂肪酶, 这样可以避免酯键的水解和减少样品中的游离脂肪酸, 但也会导致热敏性南极磷虾肌肉蛋白质的变性 (Carvajal, Lanier, & Macdonald, 2005)。然而, 采用超临界 CO₂ 提取南极磷虾油时提取效率比两步提取法增加了约 2 倍。Gigliotti 等^[9]以冻干南极磷虾为原料, 比较了不同方法的提取效率: 丙酮-乙醇两步提取法 (1:6, *m/V*), 丙酮/乙醇 (1:1, *V/V*) 一步提取法, 氯仿/甲醇 (2:1, *V/V*) 法提取, 索氏提取法 (石油醚)。通过比较分析不同提取方法获得的南极磷虾油, 结果表明一步

提取法 (南极磷虾/混合溶剂, *m/V*) 低于 1:12 时提取效率最高; 但提取物中磷脂含量以两步提取法和 Folch 法更高^[19]。

国内, 崔秀明等 (2011) 利用有机溶剂浸提法并采用响应面法优化了南极磷虾油的浸提条件, 最佳提取率为 14.76%^[20]。赵传凯等 (2012) 采用无水乙醇浸泡法提取南极磷虾脂溶性成分, 最佳提取率为 19.60% (干基)。脂质提取物包括饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸各 7 种, 分别占总含量的 65.26%、34.73%^[21]。李恩霞等 (2012) 采用乙醇提取法对南极磷虾脂质进行提取, 提取率达 6.14%, 脂质提取物包括 21 种脂肪酸, 其中含有 0.68% 的奇数碳链脂肪酸。由于奇数碳链脂肪酸具有很强的抗癌活性, 进一步证明了南极磷虾脂质具有独特的功效^[22]。楼乔明等 (2011) 采用气相色谱/质谱法对南极磷虾脂质的脂肪酸组成进行分析, 发现其含有 27 种脂肪酸, 其中多不饱和脂肪酸占总含量的 47.98%, 且以 EPA (21.42%) 和 DHA (19.22%) 为主^[23]。惠欢庆 (2012) 将采用混合溶剂提取南极磷虾油脂与盐析萃取分离南极磷虾生物活性物质两个过程结合起来, 实现了在提取南极磷虾脂质的同时有效地分离南极磷虾生物活性物质^[24]。张潇予 (2012) 以

南极磷虾磷脂样品为原料,研究了影响南极磷虾磷脂酰胆碱提取纯度和得率的因素,并探讨了最佳过程条件^[25]。周长平(2013)研究了乙醇/正己烷在最佳条件下的南极磷虾油提取率为80.25%;采用中性蛋白酶和碱性蛋白酶在最佳酶解条件下的南极磷虾油提取率为73.42%。结果表明,酶解法粗油中的磷脂和糖脂的含量比有机溶剂萃取粗油高,酶解法在防止脂肪酸氧化方面优于其它方法,但酶解法在水体系中容易造成酸价偏高。采用尿素包合法富集虾油中不饱和脂肪酸,获得的DHA和EPA纯度达到63.75%,EPA的收率为89.59%,DHA的收率为94.69%^[26]。孙甜甜(2013)比较了传统碱法脱酸、活性材料吸附脱酸及超临界CO₂萃取等方法对南极磷虾油中游离脂肪酸的脱除效果及对磷脂和虾青素等功能性成分的影响。结果表明,采用特异性活性吸附材料壳聚糖可以有效吸附游离脂肪酸,且对磷脂等功能性成分无吸附作用;陶瓷膜过滤和分子蒸馏技术可以有效脱除南极磷虾油中的杂质,提高虾油的透明度及流动性,提升南极磷虾油的品质^[27]。综上所述,不同研究人员获得的南极磷虾脂质提取率,提取物含量和组成具有较大的差异,这些差异主要与南极磷虾捕获的时间,区域,生长阶段以及贮存、提取方法及过程等有关。此外,南极磷虾脂质的提取还应考虑南极磷虾脂质应该含有尽可能低的胆固醇含量和尽可能高的抗氧化物质含量,在上述方法中体现较少。

3.2 南极磷虾脂质的规模化制备

生物脂质的规模化制备过程主要包括原料的蒸煮、压榨、分离(蒸馏、结晶、离心等)、回收和精制(包括脱胶,脱臭,脱色,中和等)等步骤^[28~29]。然而,过程中物料的受热强度(延长或反复加热或者蒸煮)可能影响脂质的品质;蒸煮,压榨和分离等过程操作需要较高能量的输入,也可能导致过程成本的增加。海洋脂质中未经水解的多不饱和脂肪酸(PUFA)的浓缩通常采用溶剂分馏,冬化和分子蒸馏方法,可以获得含量为30%的EPA和DHA^[30]。然而,更高含量(65~80%)的PUFA还可以通过酯化或者水解与超临界流体萃取,尿素络合和分子蒸馏方法相结合获得。无SFA(saturated fatty acid)或低含量SFA的PUFA可以通过低温结晶,蒸馏和酶富集等方法获得^[16,31]。但每一种方法涉及的高温,和/或溶剂等可能会导致最终产品功能特性的损失,脂质质量和营养价值的劣变(如PUFA的氧化)等^[32~33]。此外,这些方法如果用于食品,医药或工业化应用则必需满足相关的规定。因此,必须谨慎地选择海洋生物脂质规模化制备方法

以减少杂质的含量和进一步的工作量以及提高最终产品的品质。

目前,南极磷虾脂质的规模化制备(有机溶剂法,超临界CO₂萃取等)主要在岸基工厂进行,原料主要为完整的冷冻南极磷虾或者虾粉;部分在船上和/或全部在船上以新鲜南极磷虾或者完整的冷冻南极磷虾为原料完成全部制备过程的还比较少。未来,南极磷虾脂质应该是主要的终端产品而不是作为来自新鲜/冷冻南极磷虾或南极磷虾干粉的再制品。在南极磷虾船载加工过程中,新鲜的南极磷虾主要采用带有螺旋传送装置的间接加热设备进行热处理;接着,固体部分采用压榨或者干燥装置处理;压榨液通过离心机离心,分离获得富含中性脂和虾青素的南极磷虾油。然而,船载南极磷虾粉生产的同时只能获得少量的南极磷虾油。

南极磷虾的脂质含量在加工利用过程的变化目前存在两种观点:以俄罗斯,乌克兰,德国和日本等为代表的观点,认为南极磷虾的脂质含量在整个捕捞季都是变化的;以挪威为代表的观点认为(至少是部分)南极磷虾的脂质含量在整个捕捞季保持相对稳定。因此,挪威的南极磷虾加工利用主要基于(部分)这种理念进行设计,其约有50%的商业模式采用“稳定的脂质含量”理念解决油脂提取技术—成本—变动等一系列问题。

根据南极磷虾脂质最终产品的品质,市场潜力,商业模式对其长期可持续发展的适用性等方面分析了现有的南极磷虾产品生产公司(Nutrizeal, Aker Biomarine, Neptune technologies, Enzymotec, Triple Nine, Aqua Source, Nutrimarine等)。结果表明,目前从事南极磷虾脂质提取的公司主要是在岸基工厂以冷冻南极磷虾或南极磷虾粉为原料,采用有机溶剂和超临界CO₂提取南极磷虾脂质。目前,南极磷虾脂质生产主要集中于加拿大和挪威。EFSA报告批准了加拿大海王星公司的南极磷虾油(NKO[®]TM)作为新资源食品可以在欧盟市场销售。这表明该公司的南极磷虾油产品符合欧盟食品,营养和致敏工作委员会的要求,也表明了“南极磷虾脂质作为食品原料”是安全的观点。智利Tharos公司致力于南极磷虾的开发利用已逾20年。智利Tharos公司的加工理念是基于其能够较好地解决南极磷虾脂质含量的波动性问题,同时也涉及了南极磷虾蛋白酶活性与冻藏条件下冷冻南极磷虾的性状和随后主要物质的损失问题。此外,Tharos公司的研究也表明南极磷虾粉的工艺设计可能影响随后南极磷虾粉脂质含量的高低,而停留时间,工作温度和压力则不会影响南极磷虾粉的脂质含量。Tharos公

司宣称已掌握了不用有机溶剂或化学试剂的南极磷虾脂质提取技术并申请了相关专利,该技术能够以更低的加工成本、更有效的目标成本、更高的产量、获得高品质的、功效更好的南极磷虾脂质,在最终产品中也没有溶剂残留。与现有的其他技术相比,新的技术有望能够提高南极磷虾油中 ω -3 脂肪酸、磷脂和虾青素的含量,能够获得没有溶剂残留的高品质和医药级南极磷虾油以及更加合理的加工理念。孙来娣等(2013)检测了南极磷虾油中磷脂、虾青素、EPA、DHA 的含量,并将南极磷虾油的过氧化值、碘值,重金属镉、铅、无机砷、汞等的含量与相关国家标准进行了比较,结果表明重金属含量低于相关国家标准^[34]。

4 南极磷虾脂质产品及其稳定性

由于南极磷虾脂质含有丰富的不饱和脂肪酸(如 EPA、DHA 等 PUFA),因而其容易发生氧化降解。因此,南极磷虾脂质产品的稳定性是影响其功能、营养特性的关键。此外,由于南极磷虾磷脂的亲水亲油特性(一端的磷酸基团的负电性和另一端的疏水脂质),因此,南极磷虾磷脂是一种潜在的乳化剂。在传统脂质制备方法的蒸煮生产过程中,主要采用内搅拌方式(刮刀)。因此,南极磷虾被搅拌和碾碎,伴随着南极磷虾蛋白质和水的存在,这种搅拌/碾碎工艺也能够导致脂质的乳化,这是因为南极磷虾的脂质发挥了乳化剂的作用。Gigliotti 等^[10]比较了不同提取方法所获得的南极磷虾油的抗氧化能力。研究发现一步法提取获得的南极磷虾油抗氧化能力(9.4~14.2)弱于二步法乙醇提取获得的南极磷虾油(22.9),但是强于二步法丙酮提取(1.2)和 Folch 法提取(1.5)获得的南极磷虾油。这表明提取方法对南极磷虾脂质中抗氧化剂的留存效果影响较大。Suzuki & Shibata(1990)研究表明南极磷虾油的氧化稳定性主要取决于其抗氧化剂的含量,特别是虾青素。冷冻南极磷虾中含有 3~4 mg/100 g 的类胡萝卜素,其中 80%以上是虾青素。体外实验研究表明,虾青素具有比 α -生育酚更好的降低细胞膜氧化损伤能力。Bustos 等^[35]将南极磷虾油, tween 20 和甲壳素溶液溶于乙酸溶液制成微胶囊并研究了其氧化稳定性;结果表明,虾青素的存在形式(游离虾青素, 虾青素单酯和虾青素二酯)对微胶囊中多不饱和脂肪酸的氧化稳定性发挥了不同的作用。智利的 Tharos 公司在开展南极磷虾粉船载制备南极磷虾油研究的同时还研究了南极磷虾油的贮藏稳定性,重点考查了贮藏温度,天然和人工抗氧化剂以及其他保存方法及对产品品质和色素含量的影响。研究表明,充氮保藏是一种很好

的方法。低温和光量控制也是控制品质劣变的有效措施。

5 展望

南极磷虾脂质因其“绿色、天然”的特点,巨大的生物资源量和独特的功能特性而成为关注的焦点^[36]。然而,我国南极磷虾脂质研究与开发利用刚刚起步,还有很多基础性科学问题和关键性技术问题亟待解决。因此,亟需围绕南极磷虾脂质深入研究其功效成分的功能特性和利用特性,差异性利用物理、化学和生物学等手段开展脂质的提取,加工、综合利用和贮藏的研究,以实现南极磷虾脂质的综合、高值利用。此外,还应该高度重视技术的创新和集成,相关设备的研发和完善,高附加值产品的开发。未来,南极磷虾船载加工利用的有效途径就是南极磷虾船载捕捞技术和加工技术和装备的兼容。南极磷虾脂质功能性组分的分离、提取,功效验证;南极磷虾脂质加工利用和贮运技术的完善及其终端产品品质和功效的稳定将是今后南极磷虾脂质研究的重要方向。

参考文献

- [1] Roger P H, Elizabeth H L L. The fishery on Antarctic krill defining an ecosystem approach to management [J]. *Reviews in Fisheries Science*, 2000, 8(3): 235-298
- [2] 陈雪忠,徐兆礼,黄洪亮.南极磷虾资源利用现状与中国的开发策略分析[J].*中国水产科学*,2009,16(3):451-458
CHEN Xue-zhong, XU Zhao-li, HUANG Hong-liang. Development strategy on antarctic krill resource utilization in China [J]. *Journal of Fishery Sciences of China*, 2009, 16(3): 451-458
- [3] 孙松,刘永芹.南极磷虾与南大洋生态系统[J].*自然杂志*,2009,31(2):88-104
SUN Song, LIU Yong-qin. Antarctic krill and Southern ocean ecosystem [J]. *Chinese Journal of Nature*, 2009, 31(2): 88-104
- [4] Quetin L B, Ross R M, Clarke A. Krill energetics: seasonal and environmental aspects of the physiology of euphausia superba. In *Southern Ocean Ecology: the BIOMASS perspective* (ed. S.Z. El-Sayed), Cambridge: Cambridge University Press, 1994: 165-184
- [5] 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*,2008,29(2):57-64
SUN Lei, ZHOU De-qing, SHENG Xiao-feng. Nutrition and safety evaluation of antarctic krill [J]. *Marine Fisheries Research*, 2008, 29(2): 57-64

- [6] Bunea R, El Farrah K, Deutsch L. Evaluation of the effects of Neptune krill oil on the clinical course of hyperlipidemia [J]. *Alternative Medicine Review*, 2004, 9(4): 420-428
- [7] Cripps G C, HilP H J. Changes in lipid composition of copepods and *Euphausia superba* associated with diet and environmental conditions in the marginal ice zone, Bellingshausen Sea, Antarctica [J]. *Deep-Sea Research*, 1998, 1(45): 1357-1381
- [8] Charles F P, Matthew M N, Ben D M, et al. Interannual and between species comparison of the lipids, fatty acids and sterols of Antarctic krill from the US AMLR Elephant Island survey area [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B*, 2002, 131: 733-747
- [9] Joseph C G, Matthew P D, Sarah K B, et al. Extraction and characterisation of lipids from antarctic krill (*Euphausia superba*) [J]. *Food Chemistry*, 2011, 125: 1028-1036
- [10] Jaime F L, Raymond G, Mayzaud P. Elemental composition, biochemical composition and caloric value of antarctic krill implications in energetics and carbon balances [J]. *Journal of Marine Systems*, 2009, 78: 518-524
- [11] Kevin C M, Mathew S R, Mildred F, et al. Krill oil supplementation increases plasma concentrations of eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids in overweight and obese men and women [J]. *Nutrition Research*, 2009, 29: 609-615
- [12] 王亚恩. 南极磷虾油降血脂、抗氧化能力及其改善记忆力功能实验研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011
WANG Ya-en. Experimental study of the antarctic krill oil on the serum lipids and antioxidation ability and memory ability [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011
- [13] 赵静. 南极磷虾磷脂提取纯化及抗衰老实验研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012
ZHAO Jing. Extraction and purification of antarctic krill phospholipids and experimental study of its anti-aging effect [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012
- [14] 迟雅丽, 周大勇, 姜玫玫, 等. 南极磷虾油的提取及活性研究 [C]. 中国食品科学技术学会第八届年会暨第六届东西方食品业高层论坛论文摘要集, 2011
CHI Ya-li, ZHOU Dayong, JIANG Mei-mei, et al. Extraction and bioactivity of lipids from antarctic krill (*Euphausia superba*) [C]. Abstracts of Food Summit in China 2011 & 8th Annual meeting of CIFST, 2011
- [15] Duan J Y, Jiang Y, Gita Cherian, et al. Effect of combined chitosan-krill oil coating and modified atmosphere packaging on the storability of cold-stored lingcod (*Ophiodon elongates*) fillets [J]. *Food Chemistry*, 2010, 122: 1035-1042
- [16] Ibraheem AA, Kelly H. A review of lipid extraction from fish processing by-product for use as a biofuel [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2014, 63: 330-340
- [17] 孙甜甜, 薛长湖, 薛勇, 等. 南极磷虾脂质提取方法的比较 [J]. *食品工业科技*, 2012, 33(16): 115-121
SUN Tian-tian, XUE Chang-hu, XUE Yong, et al. Comparisons of the antarctic krill lipid extraction methods [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(16): 115-121
- [18] Yin H, Solval K, Huang J, et al. Effects of oil extraction methods on physical and chemical properties of red salmon oils (*Oncorhynchus nerka*) [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2011, 88(10): 1641-1648
- [19] 刘志东, 陈雪忠, 曲映红, 等. 南极冰鱼与南极磷虾营养成分分析及比较 [J]. *现代食品科技*, 2014, 30(2): 228-233
LIU Zhi-dong, CHEN Xue-zhong, Qu Ying-hong, et al. Comparison and evaluation of the nutritional components of antarctic icefish and krill [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(2): 228-233
- [20] 崔秀明, 汪之和, 施文正. 南极磷虾粗虾油提取工艺优化 [J]. *食品科学*, 2011, 32(24): 126-129
CUI Xiu-ming, WANG Zhi-he, SHI Wen-zheng. Optimization of extraction process for shrimp oil from antarctic krill [J]. *Food Science*, 2011, 32(24): 126-129
- [21] 赵传凯, 姜国良, 赵静, 等. 南极大磷虾油脂的提取及脂肪酸组成分析 [J]. *食品工业科技*, 2012, 33(3): 207-209
ZHAO Chuan-kai, JIANG Guo-liang, ZHAO Jing, et al. Extraction of Oil and Analysis of its fatty acids Component of Antarctic krill [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(3): 207-209
- [22] 李恩霞, 徐娜, 李福伟, 等. 南极磷虾油脂中脂肪酸的组成分析 [J]. *山东科学*, 2012, 25(5): 88-91
LI En-xia, XU Na, LI Fu-wei, et al. Analysis of fatty acids in fatty oil of euphausia superb [J]. *Shandong Science*, 2012, 25(5): 88-91
- [23] 楼乔明, 王玉明, 刘小芳, 等. 南极磷虾脂肪酸组成及多不饱和脂肪酸质谱特征分析 [J]. *中国水产科学*, 2011, 18(4): 929-935
LOU Qiao-ming, WANG Yu-ming, LIU Xiao-fang, et al. Analysis of fatty acid composition and mass spectrometry characterization of polyunsaturated fatty acids in euphausia superb [J]. *Journal of Fishery Sciences of China*, 2011, 18(4): 929-935
- [24] 惠欢庆. 南极磷虾油脂及其他成分的提取分离 [D]. 大连: 大

- 连理工大学,2012
- HUI Huan-qing. Extraction and separation of oil and other components in the euphausia superb [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012
- [25] 张潇予. 南极磷虾磷脂酰胆碱的提纯[D]. 济南: 山东师范大学, 2012
- ZHANG Xiao-yu. The extraction and purification of phosphatidylcholine in antarctic krill (*Euphausia superba*) [D]. Jinan: Shandong Normal University, 2012
- [26] 周长平. 南极磷虾油脂提取、精炼及多不饱和脂肪酸的富集[D]. 无锡: 江南大学, 2013
- ZHOU Chang-ping. Study on extraction, refine and enrichment of PUFA of oil from *Euphausia superba* [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013
- [27] Rubio-Rodríguez N. Supercritical fluid extraction of fish oil from fish by-products: a comparison with other extraction methods [J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 109(2): 238-248
- [28] 孙甜甜. 高品质南极磷虾油工业化生产技术研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013
- SUN Tian-tian. Studies on the industrialization technology of high quality antarctic krill oil [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013
- [29] Bimbo A P. Marine oils [monograph on the Internet]. Urbana (IL): AOCS [date unknown]. AOCS lipid library, edible oil processing, production of animal oils and fats, 1.1.1 marine oils [updated 2011 May 19; cited 2013 Sep 12]. Available from: <http://lipidlibrary.aocs.org/index>
- [30] Zuta C, Simpson B, Chan H, et al. Concentrating PUFA from mackerel processing waste [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2003, 80(9): 933-936
- [31] Mbatia B, Adlercreutz D, Adlercreutz P, et al. Enzymatic oil extraction and positional analysis of omega-3 fatty acids in Nile perch and salmon heads [J]. *Process Biochemistry*, 2010, 45(5): 815-819
- [32] Cheng C, Du T, Pi H, et al. Comparative study of lipid extraction from microalgae by organic solvent and supercritical CO₂ [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(21): 10151-10153
- [33] Sahena F, Zaidul I, Jinap S, et al. Extraction of fish oil from the skin of Indian mackerel using supercritical fluids [J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 99(1): 63-69
- [34] 孙来娣, 高华, 刘坤, 等. 南极磷虾油关键质量指标检测及对比分析[J]. *中国油脂*, 2013, 38(12): 80-83
- SUN Lai-di, GAO Hua, LIU Kun, et al. Detection and comparative analysis of key quality indicators of antarctic krill oil [J]. *China Oils and Fats*, 2013, 38(12): 80-83
- [35] Rubán B, Luis R, Katy Y, et al. Oxidative stability of carotenoid pigments and polyunsaturated fatty acids in microparticulate diets containing krill oil for nutrition of marine fish larvae [J]. *Journal of Food Engineering*, 2003, 56: 289-293
- [36] Tou J C, Jaczynski J, Chen Y C. Krill for human consumption: nutritional value and potential health benefits [J]. *Nutrition Reviews*, 2007, 65(2): 63-77