



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103981021 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201410237510. 0

(22) 申请日 2014. 05. 31

(71) 申请人 山东乾清翔泰生物制品有限公司
地址 250014 山东省济南市历下区环山路

(72) 发明人 姜国良 赵福江 宋迪 范宁宁

(74) 专利代理机构 济南泉城专利商标事务所
37218

代理人 张菡

(51) Int. Cl.

C11B 1/10 (2006. 01)

C11B 3/12 (2006. 01)

A23D 9/04 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种从南极磷虾粉中精制磷虾油的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种从南极磷虾粉中精制磷虾油的方法,属于南极磷虾的深加工技术领域。本发明并不是直接通过一次减压蒸馏的方式除掉提取液中的溶剂乙醇和少部分水,而是先除掉部分溶剂,然后加入去离子水利用磷脂的特性,通过物理沉降的方式浓缩磷脂及不饱和脂肪酸、磷虾青素等有效物质,再加入无水乙醇出去大部分多糖、蛋白及盐分,最后减压蒸馏除掉溶剂和水。采用这种精制工艺,所获得的磷虾油中的磷脂 DHA、EPA 等不饱和脂肪酸及虾青素等有效成分明显提高,而且所获得的磷虾油的品质(流动性和透明度)明显提高。

1. 一种从南极磷虾粉中精制磷虾油的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 南极磷虾粉用 90-100% 乙醇浸取,得提取液;然后除掉提取液中部分乙醇,得到提取物含量为 10-20% 浓缩液;

(2) 将步骤 1 的浓缩液水浴加热至 50℃,然后在沉降罐中加去离子水混合,静置至分层,收集下层液;

(3) 将步骤(2)的下层液与无水乙醇在沉降罐中混合后静置,然后放掉不溶解的沉淀物,保留溶解液;

(4) 将步骤 3 的溶解液放入刮板浓缩器中加热减压蒸馏去掉其中的乙醇和水,得到精制磷虾油;加热减压蒸馏条件:温度不超过 62℃,真空度 -0.09MPa。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤(1)乙醇浓度为 95% 或 100%。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤(1)浓缩液浓度为 15%。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,静置分层所用时间为 3-4 小时。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤(2)加水物理沉降过程中水的用量为浓缩液的 40-70wt%。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤(3)加乙醇物理沉降过程中无水乙醇的用量为下层液质量的 1.5-2.5 倍。

7. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于,步骤(2)加水物理沉降过程中水的用量为浓缩液的 58wt%。

8. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,步骤(3)加乙醇物理沉降过程中无水乙醇的用量为下层液质量的 2 倍。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤(1)中“南极磷虾粉用 90-100% 乙醇浸取”采用下述操作方式:

方式一:

第一步:取南极磷虾粉,用乙醇反复浸取 n 次,分别获得第 1、...、n 次提取液;第 1 次提取液用于浓缩;

第二步:取南极磷虾粉,反复浸取 n 次;分别获得第 1、...、n 次提取液;

其中,第 1 次浸取采用上一步骤的第 2 次提取液作为溶剂,第 n-1 次浸取采用上一步骤的第 n 次提取液作为溶剂,第 n 次浸取采用乙醇作为溶剂;本步骤获得的第 1 次提取液用于浓缩,第 n 次提取液则用于下一步骤的第 n-1 次浸取;

当 n=3 时,本步骤获得的第 n-1 次提取液则用于下一步骤的第 n-2 次浸取;

不断重复第二步;

每一步中的 n 取值相同, n=2 或 3;每一步的浸取条件均为:料液重量比为 1:3-4, 10-40℃ 温度条件,浸泡 0.5-2 小时后过滤;

或者,方式二:

采用逆流提取的方式完成:将南极磷虾粉和乙醇利用逆流提取设备,在 10-40℃ 条件下进行连续提取,控制料液比为 1:5-8,提取时间 0.5-2 小时。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,“除掉提取液中部分乙醇”的具体操作为:将提取液放入单效或者双效蒸发器中,在真空度 -0.06MPa 至 -0.09MPa 条件下进行加热

减压蒸发, 去掉提取液中部分溶剂, 得到提取物含量为 15% 浓缩提取液, 进行分级过滤, 并最终通过孔径为 0.22-0.45 μm 过滤器除去杂质。

一种从南极磷虾粉中精制磷虾油的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种从南极磷虾粉中精制磷虾油的方法,属于南极磷虾的深加工技术领域。

背景技术

[0002] 南极磷虾栖息在南极辐合区以南的南极海域里,是一种海洋甲壳类动物。它在南大洋食物链中起着重要作用,是海豹、鲸和企鹅的食物,也是重要的海洋生物资源。南极磷虾浑身是宝,其体内富含磷脂、脂肪酸、磷虾青素、低温活性酶、生物活性肽、甲壳素等活性物质,能够在医药、化工、农业、水产等领域广泛应用,且南极磷虾生物资源量丰富,因此对其综合深度开发利用价值巨大。

[0003] 从南极磷虾提取的磷虾油中包含丰富的多不饱和脂肪酸(DHA 及 EPA)结合的磷脂,因此南极磷虾油兼具磷脂的增强脑力、安定神经、平衡内分泌、提高免疫力和再生力、解毒利尿、清洁血液、健美肌肤的基本功能,及多不饱和脂肪酸的预防治疗心血管疾病、减轻炎症疼痛、减轻经前综合症和痛经、降低前列腺癌患病率之功效。此外,南极磷虾油中富含磷虾青素、维生素和类黄酮,因此食用南极磷虾油不仅有益于脑部健康,对于抗氧化、清除自由基及延缓衰老同样具有良好的效果。南极磷虾油日益成为人类健康的升级产品,将开创功能性营养食品产业的新纪元。

[0004] 目前提取南极磷虾油的方法主要是采用正己烷、6号汽油、石油醚等的有机溶剂提取法及超临界二氧化碳萃取法。有机溶剂提取法,是指用有机溶剂浸取磷虾中的磷虾油,然后采用加热减压的方式将有机溶剂蒸发,从而获得磷虾油。但是,这种方法存在所提取的磷虾油的磷脂、DHA、EPA等不饱和脂肪酸、磷虾青素、维生素A、E、动物类黄酮素、微量元素的含量低,有机溶剂残留高的问题。而超临界二氧化碳萃取法,则存在的产物提取率较低且提取出的磷虾油中磷脂含量也比较低的问题。

发明内容

[0005] 为了解决有机溶剂提取法提取磷虾油所存在的上述技术问题,发明人试图以南极磷虾粉作为原料、以乙醇作为溶剂提取磷虾油;所述南极磷虾粉是由南极磷虾粉碎而成。其步骤为:将南极磷虾粉用乙醇充分溶解获得浸取液,然后将浸取液直接采用减压蒸馏的方法除去乙醇,从而获得磷虾油。但是采用这种方法制备的磷虾油,所获得的磷虾油中游离脂肪酸、多糖、蛋白、盐等杂质含量高,而磷脂、DHA、EPA等不饱和脂肪酸的含量低。而且无论如何改变减压蒸馏条件,磷虾油中磷脂的含量始终在40%以下。

[0006] 为此,发明人通过进一步研究提供了一种能有效提高磷虾油品质及磷虾油中磷脂、DHA、EPA等不饱和脂肪酸含量的,从南极磷虾粉中精制磷虾油的方法。

[0007] 本发明的从南极磷虾粉中精制磷虾油的方法;包括如下步骤:

(1) 南极磷虾粉用90-100%乙醇浸取,得提取液;然后除掉提取液中部分乙醇,得到提取物含量为10-20%浓缩液;

(2) 将步骤 1 的浓缩液水浴加热至 50℃, 然后在沉降罐中加去离子水混合, 静置至分层, 收集下层液;

(3) 将步骤(2)的下层液与无水乙醇在沉降罐中混合后静置, 然后放掉不溶解的沉淀物, 保留溶解液;

(4) 将步骤 3 的溶解液放入刮板浓缩器中加热减压蒸馏去掉其中的乙醇和水, 得到精制磷虾油; 加热减压蒸馏条件: 温度不超过 62℃, 真空度 -0.09MPa。

[0008] 步骤(1)中, 提取物指的是粗油, 包括有效成分: 磷脂、DHA、EPA 等不饱和脂肪酸等; 还包括杂质游离脂肪酸、多糖、蛋白、盐等, 通过蒸馏干燥检测。

[0009] 步骤(2)中, 静置分层所用时间一般为 3-4 小时。

[0010] 本发明并不是直接通过一次减压蒸馏的方式除掉提取液中的溶剂乙醇和少部分水, 而是先除掉部分溶剂, 然后加入去离子水利用磷脂的特性, 通过物理沉降的方式浓缩磷脂及不饱和脂肪酸、磷虾青素等有效物质, 再加入无水乙醇出去大部分多糖、蛋白及盐分, 最后减压蒸馏除掉溶剂和水。采用这种精制工艺, 所获得的磷虾油中的磷脂 DHA、EPA 等不饱和脂肪酸及虾青素等有效成分明显提高, 而且所获得的磷虾油的品质(流动性和透明度)明显提高。

[0011] 步骤(1)乙醇浓度的高低会影响磷虾油的品质、提取率、有效物质的含量, 随着乙醇浓度的降低, 提取率提高, 磷脂含量提高, 但磷虾青素、透明度降低, 粘度增高, 当乙醇浓度低于 90% 后, 磷虾油品质差, 最优选乙醇浓度为 95% 或 100%。

[0012] 步骤(1)浓缩液浓度为 10-20% 是本工艺的关键技术之一, 低于这个数值, 将增加生产成本, 高于这个数值将影响磷虾油的品质, 最优选浓度为 15%。

[0013] 步骤(2)加水物理沉降和步骤(3)加乙醇物理沉降的顺序不能颠倒, 如若颠倒, 相对于现有的直接减压蒸馏的方法, 磷虾油的有效物质含量没有明显改变。

[0014] 步骤(2)加水物理沉降过程中水的用量会影响提取率及磷虾油的品质; 水的用量根据不同的原材料而定, 优选为浓缩液的 40-70wt%。在此用量范围内, 提油率较高, 所得磷虾油中磷脂含量较高。一般水最优选的为浓缩液的 58 wt%。

[0015] 步骤(3)加乙醇物理沉降过程中无水乙醇的用量会影响生产成本和磷虾油的质量; 所以, 无水乙醇的用量优选为下层液质量的 1.5-2.5 倍。在此用量范围内, 提油率较高, 所得磷虾油中磷脂含量较高, 生产成本最低。无水乙醇最优选的为下层液质量的 2 倍。

[0016] 步骤(4)刮板浓缩器最后蒸发水分时温度不能过高, 超过 70℃ 磷脂就会糊化, 磷虾油颜色变深, 不饱和脂肪酸和磷虾青素被破坏, 影响磷虾油质量。

[0017] 上述方法, 步骤(1)中“南极磷虾粉用 90-100% 乙醇浸取”和“除掉提取液中部分乙醇”可以采用现有技术中的任何操作方式实现, 只要能“得到提取物含量为 10-20% 浓缩液”即可。但是, 作为本领域技术人员公知的是, “南极磷虾粉用 90-100% 乙醇浸取”的具体操作方式不同, 提取液中提取物的含量不同, 浓缩所需要的时间和能耗也不同。为了提高提取液中提取物的含量、缩短浓缩时间、降低能耗, “南极磷虾粉用乙醇浸取”优选采用下述具体操作方式:

第一步: 取南极磷虾粉, 用乙醇反复浸取 n 次, 分别获得第 1、...、n 次提取液; 第 1 次提取液用于浓缩;

第二步: 取南极磷虾粉, 反复浸取 n 次; 分别获得第 1、...、n 次提取液;

其中,第1次浸取采用上一步骤的第2次提取液作为溶剂,第n-1次浸取采用上一步骤的第n次提取液作为溶剂,第n次浸取采用乙醇作为溶剂;本步骤获得的第1次提取液用于浓缩,第n次提取液则用于下一步骤的第n-1次浸取;

当n=3时,本步骤获得的第n-1次提取液则用于下一步骤的第n-2次浸取;

不断重复第二步;

每一步中的n取值相同,n=2或3;每一步的浸取条件均为:料液重量比为1:3-4,10-40℃温度条件,浸泡0.5-2小时后过滤。

[0018] 采用上述方式浸取南极磷虾粉,每一步骤中,仅添加一次乙醇,从而减少乙醇的用量,降低原料成本;每一步骤中所获得的第1次浸取液中提取物的含量为高达5-8%,提高了提取物的含量,缩短浓缩时间。另外,采用上述操作方式,虽然溶剂的用量降低,但是磷虾油的浸出量并没有降低,不会对磷虾油的产率造成不利影响。

[0019] 上述方法,“南极磷虾粉用乙醇浸取”还可以采用逆流提取的方式完成:将南极磷虾粉和乙醇利用逆流提取设备,在10-40℃条件下进行连续提取,控制料液比为1:5-8,提取时间0.5-2小时。

[0020] 上述方法,“除掉提取液中部分乙醇”的具体操作为:将提取液放入单效或者双效蒸发器中,在真空度-0.06MPa至-0.09MPa条件下进行加热减压蒸发,去掉提取液中部分溶剂,得到提取物含量为15%浓缩提取液,进行分级过滤,并最终通过孔径为0.22-0.45um过滤器除去杂质。

[0021] 有益效果

本发明所制备的南极磷虾油中磷脂含量为52%以上,且含有丰富的DHA、EPA等不饱和脂肪酸、磷虾青素、维生素A、E、动物类黄酮素、微量元素等多种对人体有益的营养元素;游离脂肪酸、多糖、蛋白、盐等杂质含量低;磷虾油的流动性好、透明度高;

磷虾油的提取率(以南极磷虾粉为基数计算)为5-18%(因南极磷虾粉含油量不同而有所变化);

保持了南极磷虾油的特有香味及漂亮的红色。

具体实施方式

[0022] 实施例1.1-1.13

制备磷虾油粗提液

(1)取1份南极磷虾粉加入3-4倍重量份食用级质量浓度为M的乙醇放入提取罐中,在室温条件下浸泡2小时,然后采用分级过滤,最终通过孔径为0.45um的过滤器,得提取物含量为3-5%的第1次提取液和滤渣。将滤渣再次加入其3倍重量份的食用级质量浓度为M的乙醇,在室温条件下浸泡2小时,然后采用分级过滤,最终通过孔径为0.45um的过滤器,得第2次提取液和滤渣。将滤渣再次加入其3倍重量份的食用级质量浓度为M的乙醇,在室温条件下浸泡2小时,然后采用分级过滤,最终通过孔径为0.45um的过滤器,得第3次提取液和滤渣。

[0023] (2)重新取1份南极磷虾粉加入其3倍重量份的步骤(1)的第2次提取液,在室温条件下浸泡2小时,然后采用分级过滤,最终通过孔径为0.45um的过滤器,得提取物含量为5-8%的第1次提取液和滤渣a。将滤渣a再次加入其3倍重量份的步骤(1)的第3次提取

液,在室温条件下浸泡 2 小时,然后采用分级过滤,最终通过孔径为 0.45um 的过滤器,得第 2 次提取液和滤渣 b。将滤渣 b 再次加入其 3 倍重量份的食用级质量浓度为 M 的乙醇,在室温条件下浸泡 2 小时,然后采用分级过滤,最终通过孔径为 0.45um 的过滤器,得第 3 次提取液和滤渣 c。不断重复步骤(2),所得第 2、3 次提取液用于下一提取过程。每一次提取过程所得第 1 次提取液为磷虾油粗提液。

[0024] 精制磷虾油

(3) 将磷虾油粗提液放入单效或者双效蒸发器中,在真空度 -0.06 至 -0.08MPa 条件下进行加热减压蒸发,去掉提取液中部分溶剂,得到提取物含量为 N 的浓缩提取液(N 是指提取物相对于浓缩提取液的质量含量);然后进行分级过滤,并最终通过孔径为 0.22-0.45um 过滤器除去杂质,得浓缩液。

[0025] (4) 将浓缩液水浴加热至 50°C , 然后加入其重量 x (x 是指要加入去离子水的量与浓缩液的质量百分比) 的水混合均匀,静置至分层(一般为 4 小时),收集下层液;

(5) 将步骤(4)收集的下层液与其 y 倍重量的无水乙醇混合均匀,静置沉降 2 小时后放掉不溶解的沉淀物,保留溶解液;

(6) 将溶解液放入刮板或减压浓缩器中,控制最终温度不超过 62°C ,在真空度 -0.09MPa 条件下进行加热减压蒸发,去掉其中的乙醇和水,得到精制磷虾油。上述制备步骤中 M、N、x、y 的取值如表 1。

[0026] 实施例 2

将南极磷虾粉和食用级 95% 乙醇利用逆流提取设备,在室温条件下进行连续提取,控制料液比为 1:5-8,提取时间 0.5-2 小时,收集提取液为磷虾油粗提液。采用实施例 1.1-1.13 的“精制磷虾油”的方法步骤对磷虾油粗提液进行精制,获得精制磷虾油。

[0027] 对比例 1

步骤(1)、(2)、(3) 与实施例 1.1 的步骤、参数相同;

(4) 将浓缩液与其 y 倍重量的无水乙醇混合均匀,静置沉降 2 小时后放掉不溶解的沉淀物,保留溶解液;

(5) 将溶解液水浴加热至 50°C , 然后加入其重量 58% 的水混合均匀,静置 4 小时(此时完全分层),收集下层液;

(6) 将下层液放入刮板或减压浓缩器中,控制最终温度不超过 62°C ,在真空度 -0.09MPa 条件下进行加热减压蒸发,去掉其中的乙醇和水,得到精制磷虾油。

[0028] 对比例 2

取 1 份南极磷虾粉加入 3-4 份食用级 95% 乙醇,在室温条件下浸泡 2 小时,然后采用分级过滤,最终通过孔径为 0.45um 的过滤器,得第 1 次提取液和滤渣。将滤渣再次加入其 3 倍重量份的食用级 95% 乙醇,在室温条件下浸泡 2 小时,然后采用分级过滤,最终通过孔径为 0.45um 的过滤器,得第 2 次提取液和滤渣。将滤渣再次加入其 3 倍重量份的食用级 95% 乙醇,在室温 $^{\circ}\text{C}$ 条件下浸泡 2 小时,然后采用分级过滤,最终通过孔径为 0.45um 的过滤器,得第 3 次提取液。将第 1、2、3 次提取液合并,放入单效或者双效蒸发器中,在真空度 -0.06 至 -0.08MPa 条件下进行加热减压蒸发,去掉提取液中的乙醇和水,得磷虾油。

[0029] 对上述实施例和对比例所制备的磷虾油进行检测,检测结果如表 1。

[0030] 表 1 中,磷虾油提油率的含义是所获得的磷虾油与用于提取磷虾油的南极磷虾粉

的质量比,表格中数据越大表明提取率越高;

磷脂含量、DHA/EPA 含量、虾青素含量,采用国家标准进行检测;

肉眼观察、对比实施例和对比例所制备的磷虾油的流动性和透明度,得出“很好、好、一般、差、很差”不同的评语。

[0031] 表 1:

	M/ %	N/ %	X/ %	y	提油率 (%)	磷脂 含量	DHA/EPA 含量	磷 虾 青 素(ppm)	流 动 性 (常温)	透 明 度
实施例 1.1	95	15	58	2	7.53	56.5	33.2	465	好	好
实施例 1.2	99.99	15	58	2	7.41	54.1	34.6	1320	很好	很好
实施例 1.3	90	15	58	2	7.32	52.5	31.9	435	好	好
实施例 1.4	85	15	58	2	7.12	51.6	27.1	89	很差	差
实施例 1.5	95	10	58	2	7.37	53.1	31.8	760	好	好
实施例 1.6	95	20	58	2	7.29	54.2	33.4	540	好	好
实施例 1.7	95	25	58	2	6.49	51.9	33	261	差	很差
实施例 1.8	95	15	40	2	7.33	52.1	29.1	490	好	好
实施例 1.9	95	15	70	2	7.22	55.7	32.9	386	一般	好
实施例 1.10	95	15	80	2	6.95	52	30.2	189	很差	很差
实施例 1.11	95	15	58	1.5	7.47	53.1	32.7	525	一般	好
实施例 1.12	95	15	58	2.5	7.41	52.9	31.5	569	好	好
实施例 1.13	95	15	58	1	6.55	51.3	33.1	370	好	差
实施例 2					7.13	52.6	31.9	528	一般	一般
对比例 1					6.82	32.7	21.3	136	很差	很差
对比例 2					6.61	31.2	21.6	123	很差	很差

对表 1 中的数据进行分析得出以下结论:

实施例 1.1 是最优方案;

实施例 1.2-1.4 与实施例 1.1 相比,仅步骤 1 中乙醇浓度发生变化,当实施例 1.4 乙醇浓度低于本发明要求保护的的范围时,其磷虾青素含量低,磷虾油流动性很差,透明度差;

实施例 1.5-1.7 与实施例 1.1 相比,仅步骤 3 中浓缩提取液中提取物的含量发生变化;当实施例 1.7 提取物的含量为 25%,超出本发明要求保护的的范围时,磷脂含量较低,磷虾青素含量较低,磷虾油流动性差,透明度很差;

实施例 1.8-1.10 与实施例 1.1 相比,仅步骤 4 中水的用量发生变化;当实施例 1.10 水的用量为 80%,超出本发明要求保护的的范围时,磷脂含量较低,磷虾青素含量较低,磷虾油流动性很差,透明度很差;

实施例 1.11-1.13 与实施例 1.1 相比,仅步骤 5 中无水乙醇的用量发生变化;当实施例 1.13 无水乙醇的用量为 1 倍时,低于本发明要求保护的范围内,磷脂含量较低,磷虾青素含量较低,透明度很差。