

Research Progress in Extraction Technology of Seaweed Oil

Lin Zhang^{1,2}, Shikai Wu^{1,2*}

¹Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Shenzhen Guangdong

²Guangzhou Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Guangdong

Email: *sk.wu@giat.ac.cn

Received: Nov. 25th, 2016; accepted: Dec. 19th, 2016; published: Dec. 22nd, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Seaweed oil is rich in EPA and DHA, which has been paid high attention in the field of food, medicine and health-care industry. In addition, seaweed algae can be considered as one of the alternative energy sources of oil because of its high oil production capacity. The main progresses of five methods, including freeze-thaw, ultrasonic/microwave, enzymolysis, supercritical fluid extraction and subcritical extraction are reviewed to provide some important information for seaweed oil research.

Keywords

Seaweed, Oil, Extraction

几种海藻油萃取技术的研究进展

张琳^{1,2}, 吴世凯^{1,2*}

¹深圳先进技术研究院, 广东 深圳

²广州中国科学院先进技术研究所, 广东 广州

Email: *sk.wu@giat.ac.cn

收稿日期: 2016年11月25日; 录用日期: 2016年12月19日; 发布日期: 2016年12月22日

*通讯作者。

文章引用: 张琳, 吴世凯. 几种海藻油萃取技术的研究进展[J]. 海洋科学前沿, 2016, 3(4): 146-152.
<http://dx.doi.org/10.12677/ams.2016.34019>

摘要

海藻油中由于含有丰富的二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA),已经引起了食品、药品、保健品等领域的高度重视。另外,海藻的高产油能力使海藻被视为石油的可代替能源物之一。文章主要概述了包括冻融法、超声/微波法、酶解法、超临界流体萃取法、亚临界萃取法在内的五种方法在海藻油萃取技术上的研究进展,为海藻油的萃取技术研究和工业发展提供参考。

关键词

海藻油, 油脂, 萃取

1. 引言

海藻一般是指生长于海洋中的一些隐花藻类植物。海藻种质资源丰富,已知的海藻约三十余万种,是远多于陆地植物的种类[1],海藻生长养分需求少、繁殖快速、生物产量大而且合成油脂能力强,是油脂萃取的优良原材料之一。

2. 海藻油的应用

海藻油是海藻中全部油类物质的总称。海藻油常温下多为略带腥味的淡黄色液体,其应用主要包括海藻油保健品和生物柴油的生产两方面。海藻油中富含 DPA、DHA 和 EPA 等大量不饱和脂肪酸,尤其是含有人体必需的 EPA、DHA [2],在预防心血管疾病、降血脂、降低胆固醇、减肥、抑制肿瘤生长、抗炎等方面具有明显的作用[3]。与现有的 DHA 和 EPA 口服保健产品——鱼油相比海藻油腥味较淡、污染物残留少、DHA 含量更高,因而备受消费者喜爱、市场竞争力优势明显。已有的海藻油保健产品有 Bioisland、Martek、Nordic Naturals、Yingjili、Wyeth、MeadJohnson、Nemans 等几十个品牌,且各产品的市场需求较大、年销量逐年增加。海藻作为生产者可以利用光能、水和 CO₂ 合成大量的有机质。多种海藻已经被证明是人工生产生物柴油的优质原料[1]。海藻繁殖快速,油脂产量较高,Demirbas 等认为每年海藻的油产量可达 20,000~80,000 L/英亩,是最佳油料作物的 7~31 倍[4],Karnowski 等也发现单位面积的海藻的产油量是玉米产油量的 100 倍以上[5]。中国、日本、美国、澳大利亚、西班牙、荷兰等国家近几年对海藻生物柴油的技术研究也取得较大突破,并已逐步实现工业化生产,如 2010 年中国广州、深圳、厦门等地建设有“年产 3000 t 的海藻生物柴油中试厂”。

3. 海藻油的萃取方法

由于海藻油保健品的兴起和生物柴油技术的发展,海藻油萃取技术得以迅猛发展。海藻油的提取多依赖于有机溶剂的浸提,1959 年 Bligh 和 Dyer 提出用氯仿、甲醇和水萃取油脂的方法是油脂萃取中的常用方法[6]。大部分海藻细胞壁一般由纤维素和果胶组成,比较坚韧,可阻碍胞内脂肪酸的萃取,因而在海藻油萃取前一般先对海藻进行破壁处理以提高海藻油萃取率。另外,脂类在海藻细胞中的分布和组成受海藻种类及生长环境等的影响[7],很难采用统一的方法高效的萃取海藻油[8]。目前已见报道的藻油萃取技术有溶剂法、索氏提取法、溶剂法、离子提取法、酸水解法、尿素包含法、反复冻融法、超声/微波法、超临近流体萃取法、亚临界萃取法、微负压法等[9][10][11][12]。本文作者重点阐述了冻融法、超声/微波法、酶解法、超临界流体萃取法、亚临界萃取法五种技术近几年的研究进展。

3.1. 冻融法

冻融法萃取海藻油指通过反复冷冻与融化过程中海藻细胞内形成的冰晶及剩余液体所发生的盐浓度的变化所引起的细胞破裂后海藻细胞内油脂得以经萃取剂中萃取而得的过程。图 1 为冻融法萃取海藻油的工艺流程。刘圣臣等发现小球藻反复冻融一次, 以 95% 乙醇, 料液比 1:3 (g:ml)、45℃ 提取, 出油率最高达 24.28% [13], 而, 小球藻 -20℃ 反复冻融 4 次后小球藻的破壁率为 53.83%, 海藻油提取率为 0.0230 g/ml, 是未冻融处理组的 2.19 倍 [14]。杜晓凤等将微绿球藻反复冻融后经工业酒精 65℃ 提取 2 h 后海藻油的提取率为 34.62% [15]。冻融法可以使细胞内近 90% 的水分脱离细胞 [16] [17], 利于胞内油脂被溶剂浸提, 提高海藻油的萃取效率。反复冻融法对设备要求低, 简单方便, 易于实施, 尤其适合光热敏感型活性物质的提取 [13], 但冻融法与其他方法相比能耗、时耗相对较高, 实际生产中的使用率较低。

3.2. 超声/微波法

超声波是一种频率高于 2×10^4 Hz 的声波、超声波的易于获得集中性的能量, 穿透能力强、方向性好, 可以使细胞剧烈受迫发生机械损伤 [18]。微波是指频率为 300 MHz~300 GHz 的电磁波。微波穿透性良好、热惯性小, 可使细胞内部的温度迅速上升, 导致细胞热胀发生破裂, 使胞内物质流出 [19] [20]。超声-微波协同萃取技术是指将超声振动和微波两种作用相结合, 使细胞被充分破坏, 溶剂穿透力增强的一种新型萃取技术 [21] (图 2)。刘圣臣等发现小球藻超声处理 24 min 后小球藻的破壁率达到 90.86% 以上, 是未超声处理组的 2.24 倍 [14]。郑捷等利用超声法对小球藻的 EPA 和 DHA 提取 1 h 后, 获得的提取率分别是 79.48% 和 81.52% [22]。徐椿慧等在用乙醇超声强化提取海藻油时, 以料液比为 1:3 (g:ml)、温度为 45 ℃ 超声功率为 100 W、微波功率为 250~400 W、提取时间为 40 min 为最佳提取条件 [23]。胡爱军等采用超声法获得的 EPA 和 DHA 的萃取率分别为 982.96% 和 81.87% [24]。万益琴等利用微波裂解技术所得的海藻油得率为 44.79%, 高于同技术条件下秸秆、木质纤维素材料的生物油得率 [25]。翟量采用超声辅助溶剂法萃取微拟球藻中的藻油脂肪酸, 料液比为 1:15 (g:ml)、50 ℃ 超声 30 min 重复提取 3 次获得最好的藻油提取率, 为 37.6%, 其中 EPA 占藻油脂肪酸的总量的 39.0% [26]。超声-微波协同萃取技术

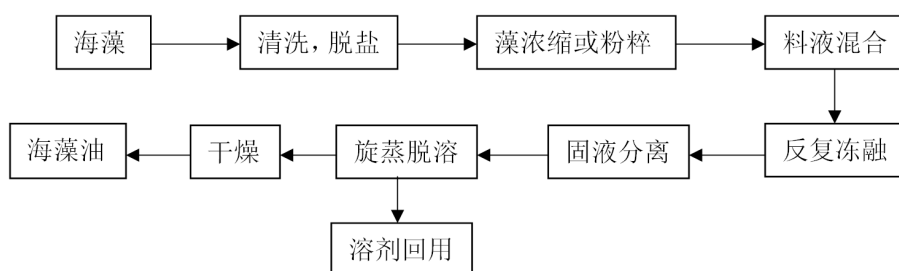


Figure 1. Process for extracting seaweed oil by freezing and thawing

图 1. 冻融法萃取海藻油的工艺流程

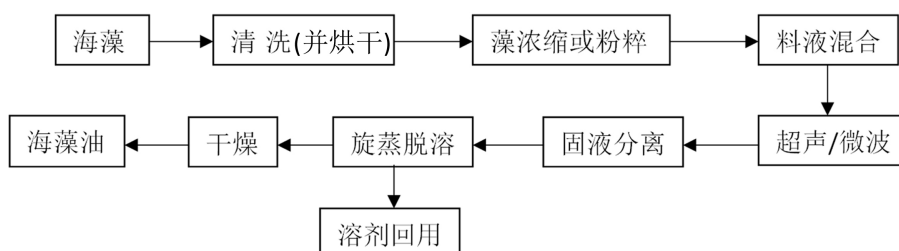


Figure 2. Extraction of seaweed oil by ultrasonic/microwave extraction

图 2. 超声/微波法萃取海藻油的工艺流程

有效地集合了超声法和微波法的技术优点[21], 可以快速高效的萃取海藻油, 同时存在溶剂用量小、能耗低、易于工厂化等优点而被广泛使用。

3.3. 酶解法

酶解法是指利用纤维素酶、半纤维素酶、果胶酶、蛋白酶等将海藻的细胞壁水解破坏胞内油脂浸出从而获得海藻油的方法(图 3)。刘颖等发现 pH 为 7.0、底物浓度为 25 g/L、中性蛋白酶 4 g/L 在 42℃ 下反应 4 h, 小球藻的油脂提取率可达 80% 以上[27]。张雨倩等用复合蛋白酶提取海洋微藻中的海藻油时发现, 超声辅助下料液比 1:25 (g:ml) 添加 2.0% 的酶、45℃ 水解 2.0 h, 可获得最佳的藻油提取率, 为 17.1% [28]。Wang 等发现在超声辅助下酶解法对微拟球藻(*Nannochloropsis*)的油脂提取率达 38% [29]。酶解法要根据藻类的细胞壁组成来选择酶的种类, 藻种的不同、酶的选择都是影响海藻油提取率的因素。酶解法可以有效地提高海藻油的提取效率、与其他技术相比可以适当减少溶剂的使用, 降低污染的同时还可以降低海藻油提取过程中产生的能耗[6] [30]。

3.4. 超临界流体萃取法

超临界流体萃取(SFE)是近年来兴起海藻油提取技术之一, 是代化工分离中出现的高新技术。SFE 把有机溶剂萃取技术和传统蒸馏技术结合在一起, 利用 CO₂ 将萃取物从基质中进行分离纯化。宋启煌等采用超临界 CO₂ 从小球藻中萃取 EPA 和 DHA, 萃取率分别为 89.7% 和 88.1%, 图 4 为其萃取海藻油的工艺流程[31]。胡爱军等采用 SFE 法获得的 EPA 和 DHA 的萃取率分别为 79.60% 和 76.32% [24]。胡爱军等采用超声强化超临界萃取法(USEF)获得的 EPA 和 DHA 的萃取率分别为 94.15% 和 92.28% [24]。丘泰球等发现超声强化超临界萃取法可以是 EPA 和 DHA 的萃取率达到 90% 以上[32]。Qiu 等发现 USEF 提取海藻油时, 温度为 35℃、压力为 25 Mpa、以 CO₂ 流速为 3 L/h 提取 3.0 h 时, 可获得 EPA 和 DHA 的最佳提取率[33]。在萃取过程中, 超临界 CO₂ 是一种安全无毒价格低廉的液体, 且其扩散系数与气体相近, 能迅速渗透进固体物质之中, 有临界条件好、无毒安全、无化学污染等特点。SFE 具有选择性好、提取率高、无溶剂残留、可以有效地萃取热敏性及易挥发性物质而被广泛应用于食品工业[34]。但 SFE 操作压力较高, 因而设备的使用成本昂贵。此外, SFE 采用单一萃取溶剂时, 常常选择性与溶解性偏小, 导致提取能力较低, 进而需要更高的萃取压力和溶剂循环次数, 导致萃取效率的降低和设备能耗过大[24]。

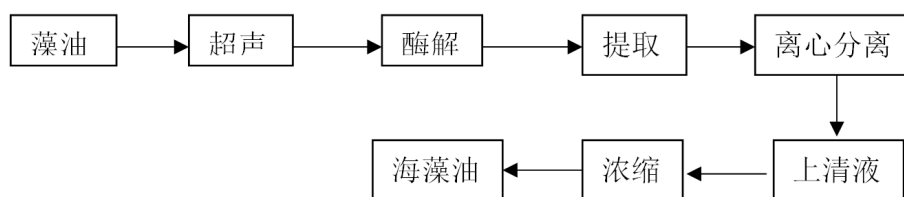


Figure 3. Extraction process of seaweed oil by enzymatic hydrolysis

图 3. 酶解法萃取海藻油的工艺流程

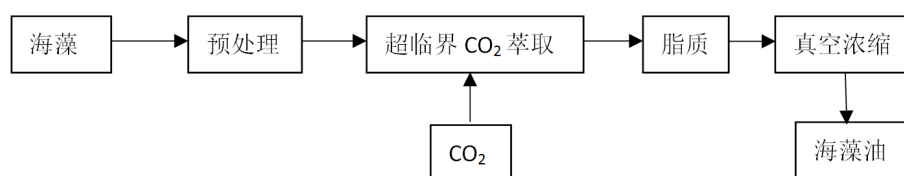


Figure 4. Process flow of supercritical CO₂ extraction of seaweed oil

图 4. 超临界 CO₂ 萃取海藻油的工艺流程

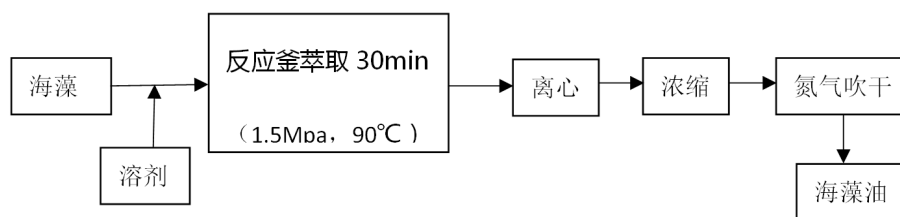


Figure 5. Process flow of subcritical extraction of seaweed oil
图 5. 亚临界萃取海藻油的工艺流程

3.5. 亚临界萃取法

亚临界溶剂萃取技术是一种可以加速提取的技术，一般是指原料置于封闭容器后通过加压来提高溶剂的沸点，使溶剂在高于沸点时保持液体状态，从而加速目标萃取物从原料中的分离并快速被溶剂浸提的过程[35] [36]。陈闵等从微拟球藻(*Nannochloris* sp.)提取油脂时发现硫酸辅助亚临界乙醇-正己烷法要优于亚临界乙醇法和亚临界乙醇-正己烷法，在正己烷/乙醇体积比为 3:1、料液比为 1:7 (g:ml)、硫酸 6%、1.5 Mpa 下 90℃萃取 30 min 获得的油脂提取率在 90% 以上[37]。用于亚临界萃取海藻油的萃取溶剂除乙醇、正己烷外还有甲醇、石油醚、氯仿、丙酮、羟醇等[37] [38] [39] [40] [41]，图 5 为其亚临界萃取海藻油的工艺流程。在亚临界流体状态时，溶剂分子的扩散能力增强，对天然产物中弱极性和非极性物质的渗透性和溶解能力显著提高[42] [43]，可保持天然产物的活性不被氧化或破坏[44]，而且亚临界流体萃取技术成熟、运行成本低、易于产物分离，因而被广泛应用于工业生产，如菜籽油、椰子油、小麦胚芽油、茶籽油等的生产[45] [46] [47] [48]。

4. 结论

近期的研究中为提高海藻油的萃取效率，常常将两种或多种萃取技术联合使用以强化溶剂的提取效率，如超声-微波协同萃取技术、超声强化超临界萃取法、超声辅助酶解法等。多种技术的联用可以显著地提高海藻油的萃取效率，但往往会使得海藻油的生产工艺更加复杂，能耗和工人成本增大。

尽管大多数方法已经证实了海藻油萃取的可行性，但距海藻油生产的工厂化实施和大规模生产仍有很大的差距。因此，寻找一种简单易行、经济高效、易于工业化生产的海藻油萃取方法是海藻油产业化发展的重点。

基金项目

深圳市技术创新计划技术开发项目[20140424111431649]和广东省科技计划项目[2016A020222021]和[2013B091300015]资助。

参考文献 (References)

- [1] Scott, S.A., Davey, M.P., Dennis, J.S., et al. (2010) Biodiesel from Algae: Challenges and Prospect. *Current Opinion in Biotechnology*, **21**, 277-286. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2010.03.005>
- [2] 古绍彬, 虞龙, 向砥, 等. 利用海洋微藻生产 DHA 和 EPA 的研究现状及前景[J]. 中国水产科学, 2001, 8(3): 90-93.
- [3] 戴传超, 袁生, 刘吉华. DHA 和 EPA 的生理功能及其应用[J]. 微生物学杂志, 1998, 18(4): 48-51, 62.
- [4] Demirbas, A. and Demirbas, M.F. (2011) Importance of Algae Oil as a Source of Biodiesel. *Energy Conversion and Management*, **52**, 163-170. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.055>
- [5] Karnowski, S. (2007) Scientists Are Trying to Turn Algae into a Commercially Viable Energy Source. <http://www.ocala.com/news/20071130/scientists-are-trying-to-turn-algae-into-a-commercially-viable-energy-source>

- [6] Bligh, E.G. and Dyer, W.J. (1959) A Rapid Method of Total Lipid Extraction and Purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, **37**, 911-917. <https://doi.org/10.1139/o59-099>
- [7] 孙珊, 郑立, 韩笑天. 微藻油脂含量和组分及其影响因子的研究[J]. 海洋科学, 2009, 33(12): 122-128.
- [8] 宋猛运, 彭红, 阮榕生, 等. 微藻油脂提取及其组成含量测定的方法[J]. 现代化工, 2013, 33(11): 123-126, 128.
- [9] 吴庆, 蔡昭玲, 丛威, 等. 从微藻中提取不饱和脂肪酸[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(4): 5-8.
- [10] 刘群, 徐中平, 刘振华. 球等鞭金藻海藻油的提取工艺[J]. 中国油脂, 2010, 35(2): 21-23.
- [11] 李润, 张秀荣, 张万宽, 等. 金藻中 EPA 的分离与分析[J]. 海洋科学, 2001, 25(8): 46-48.
- [12] Miao, X.L. and Wu, Q.Y. (2006) Biodiesel Production from Heterotrophic Microalgal oil. *Bioresource Technology*, **97**, 841-846. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.008>
- [13] 刘圣臣, 邹宁, 孙杰, 等. 小球藻中海藻油的提取工艺研究[J]. 食品科学, 2009, 30(8): 120-123.
- [14] 刘圣臣, 邹宁, 吴电云, 等. 小球藻海藻油提取中不同破壁方法的研究[J]. 中国食品添加剂, 2009(5): 100-102.
- [15] 杜晓凤, 邹宁, 孙东红. 微绿球藻油脂的提取方法的优化[J]. 中国油脂, 2012, 37(5): 10-12.
- [16] Chen, G.H. (2001) Remove of Water from Water-in-Oil Emulsion by Freeze/Thaw Method. *Sustainable Energy and Environmental Technologies*, 175-180.
- [17] Chen, G.H. and He, G.H. (2003) Separation of Water and Oil from Water-in-Oil Emulsion by Freeze/Thaw Method. *Separation and Purification Technology*, **31**, 83-89. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00156-9)
- [18] 张斌, 许莉勇. 超声萃取技术研究与应用进展[J]. 浙江工业大学学报, 2008, 36(5): 558-561.
- [19] 王艳, 张铁军. 微波萃取技术在中药有效成分提取中的应用[J]. 中草药, 2005, 36(3): 470-473.
- [20] 骆健美, 卢学英, 张敏卿. 微波萃取技术及其应用[J]. 化工进展, 2001, 20(12): 46-49.
- [21] 王笃政, 于娜娜. 微波-超声波协同萃取技术在中药有效成分提取中的研究进展[J]. 化工中间体, 2011, 8(5): 5-9.
- [22] 郑捷, 胡爱军. 超声对提取海藻二十二碳六烯酸和二十碳五烯酸的影响[J]. 声学技术, 2007, 26(1): 75-79.
- [23] 徐椿慧, 王冬梅, 齐富刚, 等. 超声波-微波协同萃取法提取海藻中的有效成分[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(7): 271-272.
- [24] 胡爱军, 陆海勤, 丘泰球. 海藻中 EPA, DHA 萃取技术比较研究[J]. 海洋通报, 2005, 24(4): 27-31.
- [25] 万益琴, 王应宽, 林向阳, 等. 微波裂解海藻快速制取生物燃油的试验[J]. 农业工程学报, 2010, 26(1): 295-300.
- [26] 翟量, 沈立荣. 富含 EPA 微藻油超声波辅助溶剂法提取工艺优化[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2): 809-815.
- [27] 刘颖, 张栩. 产油微藻提取油脂[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [28] 张雨倩, 张婧嫣, 杨淑暖, 等. 海洋微藻藻油的提取工艺研究[J]. 食品工程, 2016(1): 56-58.
- [29] Wang, G. and Wang, T. (2012) Lipid and Biomass Distribution and Recovery from Two Microalgae by Aqueous and Alcohol Processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **89**, 335-345. <https://doi.org/10.1007/s11746-011-1906-9>
- [30] 蒋晓菲, 周红茹, 金青哲, 等. 微藻油脂制取技术的研究进展[J]. 中国油脂, 2012, 37(10): 62-66.
- [31] 宋启煌, 高红莲, 张穗, 等. 超临界 CO₂ 从小球藻中萃取 EPA 和 DHA 的工艺研究[J]. 化学世界, 1999(3): 146-150.
- [32] 丘泰球, 罗登林, 胡爱军, 等. 超声强化超临界流体萃取海藻中 EPA 和 DHA 及其机理的初探[C]//中国化工学会. 第五届全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集. 北京: 中国化工学会, 2004: 117-121.
- [33] Qiu, T.Q., Ding, C.M., Hu, A.J., et al. (2004) Analyses of Factors Affecting the Ultrasonically-Enhanced Supercritical Fluid Extraction of EPA and DHA from Algae. *Journal of South China University of Technology*, **32**, 43-47.
- [34] 袁美兰, 温辉梁, 傅升. 超临界流体萃取在油脂工业中的应用现状[J]. 油脂开发, 2004, 12(1): 36-38.
- [35] 牟世芬. 加速溶剂萃取的远离和应用[J]. 环境科学, 2001, 20(3): 299-300.
- [36] Richter, B.E., Jones, B.A. and Ezzell, J.L., et al. (1996) Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation. *Analytical Chemistry*, **68**, 1033-1039. <https://doi.org/10.1021/ac9508199>
- [37] 陈闯, 陈晓琳, 刘天中, 等. 不同亚临界溶剂从微拟球藻湿藻泥中提取油脂[J]. 过程工程学报, 2011, 11(3): 380-385.
- [38] Herrero, M., Martín-Álvarez, P.J., Señoráns, F.J., Cifuentes, A. and Ibáñez, E. (2005) Optimization of Accelerated Solvent Extraction of Antioxidants from *Spirulina platensis* Microalga. *Food Chemistry*, **93**, 417-423.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.09.037>

- [39] Young, G., Nippgen, F., Titterbrandt, S. and Cooney, M. (2010) Lipid Extraction from Biomass Using Co-Solvent Mixtures of Ionic Liquids and Polar Covalent Molecules. *Separation & Purification Technology*, **72**, 118-121. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.01.009>
- [40] 陈晓琳, 陈闽, 刘天中, 等. 一种利用混合有机溶剂从湿藻泥中提取油脂的方法[P]. 中国专利, 201110022547.8. 2011-01-17.
- [41] 刘天中, 陈闽, 张维, 等. 一种从微藻湿藻泥中提取油脂的方法[P]. 中国专利, 201010136309.5. 2010-03-31.
- [42] 刘静. 戴安公司 ASE 快速溶剂萃取技术-解决您化学实验样品前处理的最新技术[J]. 检验检疫科学, 2003, 13(2): 58.
- [43] Schafer, K. (1998) Accelerated Solvent Extraction of Lipids for Determining the Fatty Acid Composition of Biological Material. *Analytica Chimica Acta*, **358**, 69-77. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00587-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00587-4)
- [44] 江赧博, 张高扬, 韩玲. 油菜蜂花粉油亚临界萃取及其 HPLC 分析[J]. 食品工业科技, 2011, 32(11): 328-331.
- [45] 管晓盛, 车科, 肖苏尧, 等. 亚临界萃取茶籽油的工艺研究[J]. 现代食品科技, 2012, 28(1): 56-60.
- [46] 姜月霞, 李永纲, 杨巡天, 等. 亚临界萃取原生态椰子油的工艺研究[J]. 海南医学院学报, 2012, 18(9): 1200-1202.
- [47] 朱刚, 赵启政, 赵昱, 等. 亚临界萃取技术在提取花椒籽油中的应用研究[J]. 油脂开发, 2010, 4(18): 24-26.
- [48] 宋国辉, 孙强, 张丽霞, 等. 亚临界萃取小麦胚芽油工艺研究[J]. 中国食物与营养, 2015, 21(1): 31-34.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ams@hanspub.org