



水产品中EPA和DHA的研究进展

郭玉华, 李钰金

(泰祥集团.山东省海洋食品营养研究院, 山东荣成 264309)

摘要: EPA和DHA是人体中重要的不饱和脂肪酸, 具有许多重要的生理功能, 对人类和动物的生长发育和健康起着重要的作用, 本文简要介绍了EPA和DHA的生理功能, 分离提取方法及水产来源的EPA和DHA研究现状, 并对其发展前景进行了展望。

关键词: 水产; EPA; DHA

Research Progress of EPA and DHA from Aquatic

GUO Yuhua, LI Yujin

(1.Group of Taixiang, food and nutrition research institute of Shandong Province marine, Shandong Rongcheng 264309, China)

Abstract: EPA and DHA are important unsaturated fatty acids in the body which have many important physiological functions, playing an important role in human and animal growth and health. This paper describes the physiological functions, separation and extraction methods of EPA and DHA and the research of EPA and DHA from fisheries and the development prospect.

Key words: aquatic; EPA; DHA

中图分类号: TS254.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-8123(2011)01-0082-05

二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA)属于 $\omega-3$ 系多不饱和脂肪酸($\omega-3$ PUFA), 是两种对人体非常重要的多不饱和脂肪酸。近年来, 随着人们健康意识的加强及对EPA和DHA保健功能和营养价值认识的加深, 特别是营养学家提出了必需脂肪酸的必要量和摄入 $\omega-3$ 型脂肪酸和 $\omega-6$ 型脂肪酸比值($\omega 3/\omega 6$)问题, EPA和DHA提取开发已成为食物资源开发利用的热点。关于必需脂肪酸也就是亚油酸的适宜摄入量, 研究认为: 理论上成人每日只要有1.5g左右(折合植物油3g/日)便可满足基本需要。动物实验表明: 亚油酸不超过6g/日(换算成植物油12g/日左右), 对人都有好处。实际上, 据推算, 人类几千年来, 对植物油的食用量平均5~10g/日。

日本人近30年来摄入量不断增加, 已达20~40g/日左右, 因此两地癌患者相继大大增加。若减少食品油荤, 必然使人们对美味的要求作出牺牲。为了弥补不足, 近来营养界提出了增加 $\omega 3/\omega 6$ 值的营养指导方针: 为了抑制和抵消多摄入 $\omega-6$ 型油脂(亚油酸)的影响, 需相应多摄入 $\omega-3$ 型脂肪酸, 即 α -ALA、EPA和DHA等。较理想的 $\omega 3/\omega 6$ 值为3~5, 但这样的高标准, 除爱斯基摩人, 一般人的食品构成是远远达不到的。一般认为能够大于1就行, 但目前, 日本人的 $\omega 3/\omega 6$ 值也仅有0.2, 在 $\omega-3$ 型脂肪酸含量不能增加情况下, 就要减少 $\omega-6$ 型脂肪酸的摄取量。因此, 开发EPA和DHA等 $\omega-3$ 型不饱和脂肪酸对人类健康具有重要的意义。

收稿日期: 2010-09-08

作者简介: 女, 硕士研究生, 主要从事水产品开发与研究工作。E-mail: guoyuhua19820719@126.com。

1 DHA和EPA的生理功能

1.1 对心血管疾病的预防

心血管疾病(Ischemic heart disease-IHD)是西方工业国家死亡率最高的疾病,研究表明 IHD与人们的饮食习惯尤其是脂肪的摄食种类与数量直接相关^[1]。人体血液中的低密度脂蛋白和极低密度脂蛋白往往促进血管平滑肌细胞增生,诱发动脉硬化和血栓的形成。EPA 和DHA 的生理功能就在于它们使人体血液中的血浆甘油三酯、总胆固醇、极低密度脂蛋白和低密度脂蛋白降低,增加高密度脂蛋白的含量,从而改善血液循环降低血液粘度,增进胆固醇的排泄,降低血中胆固醇的含量^[2]。白鼠肝细胞培养实验表明,EPA对甘油三酯的合成有阻碍作用。动物试验表明EPA可能通过抑制6-磷酸葡萄糖脱氢酶、苹果酸脱氢酶和乙酰化酶的活性使肝内脂肪合成减弱,从而使肝脏分泌甘油三酯减少,使得血清中甘油三酯降低。有人认为降胆固醇作用和脂肪酸的不饱和度呈正相关,而EPA和DHA均为高度不饱和脂肪酸所以具有较强的降低血清中总胆固醇作用^[1]。

EPA和DHA还能通过控制花生四烯酸(AA)代谢途径的去饱和酶(Desaturase)和环氧化酶(Cytooxygenase),减少AA和凝血黄素(TXA₂)的合成,抑制血小板凝集,降低血栓和动脉硬化形成的机率。EPA通过调节在血小板和血管壁的PGs的产生,而发挥抗血栓作用。DHA抗血栓的作用是抑制了AA的环氧化酶,减少PGI₂和TXA₂,具有抗血栓作用^[3]。

EPA和DHA可抑制血小板聚集,调整血脂,延长凝血时间,增加生物膜的液态性,改变红细胞的可塑性,降低血液粘滞等作用,对防治心脑血管疾病具有保护性的效用^[4]。

1.2 抗癌作用

EPA和DHA具有良好的免疫调节作用。研究表明,DHA能促进T淋巴细胞的增殖,提高细胞因子TNF-2、IL-1 β 和IL-6的转录,而这些细胞因子表达的提高可以促进免疫系统的功能,从而提高免疫系统对肿瘤细胞的杀伤力。另外,DHA和EPA结构中含有多个双键,是脂质过氧化的天然底物。脂质过氧化产生的活性氧能提高肿瘤细胞对治疗药物的敏感性,产生的自由基和脂质过氧化物则可抑制肿瘤细胞的表达,缩短染色体的端粒,促进肿瘤细胞的凋亡^[1]。巩涛等人通过试验证明,EPA和DHA可诱导人胃癌BGC-823细胞凋亡,细胞增殖受到抑制^[5]。赵丽等研究发现,DHA复合物在体内和体外对癌细胞均有抑制作用^[6]。Chapkin等人通过实验证明,EPA和DHA对结肠癌有治疗作用。其中有一部分原因是增加了细胞

的程序性死亡。线粒体是细胞程序性死亡的主要执行者,EPA和DHA进入结肠的线粒体膜,由于其高度不饱和性,将增加对由氧化磷酸化作用产生的活性氧造成的损伤的敏感性,而这反过来将调节线粒体的功能,增加细胞的程序性死亡^[7]。

1.3 抗炎作用

EPA和DHA具有抗炎症的作用。机理如下:花生四烯酸(AA)通过环氧化酶可产生前列腺素(PGs),特别是PGE₂,是炎症发生的介质。同时,AA还通过白细胞的5-脂氧化酶产生白三烯(LTs),如LTA₄、LTB₄等。其中LTB₄具很强的白细胞趋化性,在炎症的发生中起重大作用;而LTC₄和LTD₄也通过增加血管的通透性参与炎症过程。而EPA可通过白细胞的

5-脂氧化酶产生一类几乎无生理活性的物质LTA₅、LTB₅等,从而竞争抑制LTB₄等的合成,同时,LTA₅还可阻碍LTA₄转化成LTB₄。并且,EPA还可通过竞争性抑制作用使AA合成PGE₂减少,降低急性炎症的严重性,因而具有抗炎作用。DHA是哺乳动物生物合成PGs的强烈抑制剂,也具有抗炎作用。夏延平等通过实验发现,EPA、DHA能减少炎症因子的生成,有助于减轻炎症^[8]。耿文静等研究发现,EPA和DHA可明显抑制脂多糖(LPS)诱导的肾小球系膜细胞(GMCs)过度增殖,并促进其凋亡,而对正常GMCs的增殖无明显影响。说明EPA、DHA对炎症造成的GMCs增殖有抑制作用,这对于缓解肾脏炎症状态下GMCs过度增殖有治疗意义。另外,在LPS致GMCs增殖和凋亡的实验中还证实,在同等浓度下,DHA的作用要优于EPA^[9]。

1.4 健脑明目的作用

DHA在视神经细胞及视网膜组织中的含量高达40%~47%,如果食物中缺乏DHA,可使视网膜组织中DHA含量下降,从而导致视力下降。2002年美国《临床营养学杂志》报道,食品中补充DHA的婴儿在进食52个星期后,视觉明显比同组中未进食DHA的健康婴儿灵敏^[10]。DHA是人脑的主要组成物质之一,在人脑组织的细胞中,约占人脑总脂10%。主要以磷脂的形式存在于中枢神经系统细胞如大脑突触体细胞和视网膜细胞如视网膜光感受器细胞的膜磷脂酰乙醇胺中。动物实验则从反面证实,若神经系统和视网膜中DHA积累不足,可以导致视网膜电图波形改变及视觉灵敏度下降。DHA对维持脑的功能、延缓脑的衰老也起重要作用。如果缺乏DHA,已形成的脑的突起会逐渐萎缩,脑细胞间的信息传递能力就会下降,同时还会使感觉功能衰退。日本研究证实,DHA在一定程度上可以提高脑的柔软性,抑制脑的衰老,有益

健脑。DHA能改善心脑血管功能和大脑供能状况,使大脑的自我营养体系得到完善,因而对因年龄等萎缩死亡的脑细胞起明显的修复作用。所以,给大脑补充DHA在一定程度上能达到预防、治疗老年性痴呆的目的^[11]。

1.5 免疫调节作用

n-3型多不饱和脂肪酸作为一种特殊营养素,对免疫性疾病具有治疗作用,对机体存在较强的免疫调节功能。在n-3型多不饱和脂肪酸中EPA和DHA的生物学效应尤为显著^[12]。

有实验表明,鱼油具有免疫调节作用,富含EPA和DHA的鱼油可降低细胞免疫功能,增强自身免疫疾病动物模型抵抗内毒素的能力和延长移植器官的存活^[13]。

2 水产品中DHA、EPA的分离提取方法

我国是水产大国,资源丰富。水产品中富含EPA和DHA等不饱和脂肪酸,是生产EPA和DHA良好原料。为了提高水产品的附加值,以水产品(包括水产下脚料)为原料生产EPA和DHA成为国内外研究的热点。目前,利用水产品生产DHA、EPA的方法主要有溶剂法、超临界流体萃取、酶法、尿素包合法、表面活性剂分离法、减压蒸馏和分子蒸馏、层析法等。

2.1 溶剂法

该方法是利用低温下不同脂肪酸或脂肪酸盐在溶剂中的溶解度不同来进行分离。脂肪酸双键数越多,在有机溶剂中溶解度越大,这种差异性在低温下更明显。将混合脂肪酸溶于丙酮甲醇溶剂中,在-40℃饱和脂肪酸几乎不溶,-60℃以下,低不饱和脂肪酸几乎不溶,低温冷藏过滤即可除去大量饱和及不饱和脂肪酸,获得多价不饱和脂肪酸,脱溶后鱼油中EPA、DHA浓缩物总含量可达40%。此法原理简单,设备简单、操作方便安全、有效成分不易变性等优点,但需回收大量溶剂,分离效率不高,且有机溶剂污染环境,与EPA和DHA彻底分离困难^[14]。

2.2 超临界流体萃取

超临界流体萃取法生产水产品中的EPA和DHA,近年得到许多科研人员重视和研究。在超临界状态下、某些物质处很高压力时,始终呈气态,而其密度却近似于液体,因此具有与液体溶剂相当萃取能力,又具有与气体相近粘度,及介于液体与气体之间扩散系数,有利于传质过程。将超临界流体与脂肪酸酯混合,通过逐增压方法,分子量较小脂肪酸在压力较低情况下先被萃取出来,而分子量较大EPA和DHA则在压力较高条件下后被萃取出来,然后通过降低载气压力或提高载气温度,使其溶解能力和密度降低,萃

取物与载气分离开。刘程惠等研究了超临界CO₂流体萃取大马哈鱼籽中DHA和EPA的工艺,结果发现超临界CO₂流体萃取冻干鱼籽粉中DHA、EPA最佳条件为:萃取压力20MPa,萃取温度55℃,夹带剂比例1:4,萃取时间2h,收集压力30MPa,收集温度65℃。在此条件下,DHA的提取率可达55.81%,EPA的提取率可达56.93%,萃取出的鱼籽油中DHA的含量达到161.26mg/g,EPA的含量可达170.03mg/g^[15]。能用作超临界流体物质有数种,但目前应用最广泛的超临界流体是CO₂,鱼油中含有较多的多不饱和脂肪酸,对氧、热、光非常敏感,高温下易氧化分解,而CO₂超临界温度低,化学惰性,就大大降低鱼油氧化和高温分解作用。但该技术对设备要求高,也不能将分子量与EPA和DHA相近的脂肪酸除去,而且当采用单一萃取溶剂时,有时溶解性、选择性不够,提取能力小,萃取时需要较高的系统压力及增加溶剂循环次数才能得到足够的萃取量,很难高效地萃取目的物,而且操作过程中设备能耗也较大。

2.3 酶法

利用微生物酶分离提取EPA和DHA逐渐受到人们的重视。与物理和化学方法相比,酶法反应温和,纯化率高,耗能低,操作简单,而且,酶具有底物敏感性,可以将难单独分离的DHA和EPA分开。我国在此方面进行了大量的研究,并取得了一定的成绩。吴可克研究了假丝酵母脂肪酶催化鱼油选择性水解反应。他们把水解率控制在53%左右,经低温脱酸分离,制得EPA和DHA含量大于50%的鱼油甘油酯型产品^[16]。目前,但相对于发达国家,我国处理鱼油的酶的种类较少,活力较弱。因此,我们今后应加强此方面的研究与开发。

2.4 尿素包合法

此法是一种较常用的多不饱和脂肪酸(PUFA)分离方法,其原理是不饱和脂肪酸因双键增加了分子体积,不易进入尿素包合物的六方晶格管道形成包合物,而直链饱和脂肪酸可以进入尿素晶体形成包合物。采用过滤方法除去包合物后,可得到纯度较高的EPA和DHA达50~60%制品。为提高产品质量,可采用多次尿包。同时,在使用较高的尿素脂肪酸比进行包合时,富集的EPA和DHA含量可达80%左右。尿素包合法因成本较低,所需设备简单,得到推广和应用,但难以将双键数相同或相近的脂肪酸分开。

2.5 表面活性剂分离法

表面活性剂分离法亦称乳化分散分离法、湿润交换分离法等。表面活性剂分离脂肪酸的基本原理,系基于饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸熔点之不同,使其

在一定的温度下呈结晶的固体和液相两相。这种不同物相的混合脂肪酸分散于含有表面活性剂和电解质的水溶液中,形成多相分散体系。然后再根据体系中比重大小的不同,借助于离心机分离出其中的轻相和重相,即可分别得到饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸。

2.6 减压蒸馏和分子蒸馏

分子蒸馏是普遍使用的分离方法,利用在高真空度下,控制蒸馏温度,将碳数不同即沸点不同的脂肪酸分级蒸馏,即碳数越少脂肪酸沸点越低,碳数越多脂肪酸沸点越高,得到不同饱和度的脂肪酸。利用分子蒸馏法,通过控制蒸馏温度可将一些碳链比EPA和DHA短的或长的分子除去。这一方法是在相当于绝对大气压 1.33×10^{-3} kPa $\sim 1.33 \times 10^{-5}$ kPa高真空条件下进行,分子运动在高真空下可克服其相互间引力,因而分子挥发极其自由,沸点大大降低,可在较低温度下进行分离,减少EPA和DHA热变性,且还可提高EPA和DHA分离效果。脂肪采用分子蒸馏法分离鱼油已酯,产品中EPA和DHA总量可达70%以上,缺点是不能将分子量与EPA和DHA相近的脂肪酸分开,所需高真空设备,投资较大,能耗较高。

2.7 层析法

柱层析、薄层层析、气相层析和高效液相层析法都可应用于脂肪酸的分离。柱层析法采用EPA和DHA与饱和脂肪酸,低饱和脂肪酸的极性不同,在两相间逆流分配系数的差异进行分离。柱色谱法的分离优点在于分离效果好,产品纯度高。缺点是洗脱剂易污染产品且分离规模较小。迄今这些方法多用于实验室进行脂肪酸的分析及小量制备,尚不能形成工业化大量生产。

3 水产来源的EPA和DHA研究现状

3.1 鱼油来源的EPA和DHA研究现状

目前,商业上DHA和EPA的来源主要是脂肪含量高的海洋鱼类。鱼油由于具有多种保健功能,成为国内外热销的保健产品。国际市场上的“鱼油热”始于20世纪80年代初,直至目前仍为畅销保健品之一。据报道,世界鱼油最高年产量出现在2000年,接近100万吨。此后,随着海洋渔业资源的衰竭和鱼类捕捞量的下降,至2002年,全球鱼油总产量锐减为50万吨,仅为2000年的50%左右。到2005年,世界鱼油产量稍有恢复,国际粗鱼油总产量为60万吨。2006年,粗鱼油产量又比2005年略有上升。在亚洲,粗鱼油以日本产量最高,估计年产量大约在2.5万~3万吨之间,但日本的鱼油产品是以内销为主。英国、瑞典和挪威等国对鱼油研究的投入较大,这些国家的鱼油提炼技术比较先进。北欧的挪威、瑞典、冰岛都产鱼油。其中,

挪威的产量最大,生产历史最悠久。据美国F&S公司发布的调研报告披露,从2002年至今,国际鱼油市场规模以每年8%的速度在壮大。初级鱼油产品的主要产地为南美和拉美地区,但用于保健食品及药用的高档鱼油市场基本上被发达国家的公司所垄断。日本以及欧美发达国家对鱼油保健品的开发研究代表了当今世界的最高水平。根据2010年1月的各国公布的有关鱼油贸易数据分析,市场需求依然旺盛。我国鱼油制剂生产始于20世纪80年代初,但目前我国大多数鱼油生产企业加工技术和设备相对于发达国家比较落后,产品质量较低,EPA和DHA的含量和纯度不高,竞争力不强。在日本,一些企业生产的鱼油丸的EPA/DHA乙酯物含量高达96%,而中国能生产出EPA/DHA含量达84%的鱼油胶囊的厂家屈指可数。因此,中国应加强鱼油EPA、DHA提取和分离纯化等技术的研究,生产高质量的鱼油产品,提高产品的市场的竞争力,获得更大的经济和社会效益。

3.2 海藻来源的EPA和DHA研究现状

随着对EPA、DHA需求量的越来越大,仅依靠海洋鱼油作为生产来源已远远不能满足需要,因此寻找EPA和DHA更为广阔、稳定的来源迫在眉睫。世界海藻资源丰富,有专家估计,全世界海藻每年可提供3 000亿吨的产量。海洋藻类以及一些浮游生物中EPA和DHA含量丰富,特别是一些海洋微型浮游植物,具有合成EPA和DHA的独特能力,且海藻油脂与鱼油相比,具有脂肪酸组成稳定,不含胆固醇,没有鱼油中难闻的鱼腥味和重金属元素的污染等优点。藻类可以通过简单生长营养素的培养,生长周期短、收获快,而且还可以通过生物工程方法和培养条件的控制来提高EPA和DHA的含量。因此,以海藻资源为原料生产制备EPA和DHA成为国内外研究的热点。国内外科研工作者对海藻中EPA和DHA的分离提取方法,不同藻类EPA和DHA的含量、海藻的人工培养等方面进行了大量的研究。Cohen报道的户外池培养红藻Porphyridittm cruentum结果显示EPA产率冬季为0.5mg/L.d,夏季为1.0mg/L.d^[17]。日本筛选养殖的一种海藻Chlorella minutissima其脂肪酸中含99%的EPA。胡爱军研究了溶剂法、超声强化溶剂法、超声临界CO₂法及超声强化超临界CO₂法等不同方法提取海藻中EPA和DHA对其提取率的影响^[18]。但目前只完成一小部分海藻EPA和DHA含量的调查研究工作,仍有大量海藻的EPA和DHA含量尚未清楚,需要进一步展开调查;海藻的人工培养以及利用海藻生EPA和DHA含量的方法也有待进一步的研究。随着研究的逐步深入,利用海藻进行培养或直接从海洋藻类中进行

提取来生产EPA和DHA具有巨大的潜力和十分重要的意义。

4 水产来源的DHA和EPA的前景展望

我国是水产大国,资源丰富。据统计,2009年我国水产品产量5120万吨,增长4.6%。然而,我国水产加工品不足30%,尚远远落后于发达国家水产加工品70%以上水平;而且我国水产品多以初加工为主,精深加工、技术含量高的产品少,产品附加值和利润率低。水产品中,特别是海水鱼和海藻中含有较丰富EPA、DHA,是 $\omega-3$ 系列多不饱和脂肪酸重要来源。利用水产品及其加工下脚料生产EPA和DHA,不仅可以解决水产下脚料环境污染问题,而且可以提高水产品的附加值,为企业创造更大的利润。除此之外,随着人们生活水平的不断提高,人们健康意识不断增强,DHA和EPA的市场需求量不断增加。因此,利用水产品及其加工下脚料生产EPA和DHA具有广阔的发展前景。

参考文献

- [1] 郝颖,汪之和. EPA、DHA的营养功能及其产品安全性分析[J].现代食品科技,2006,22(3):180~181.
- [2] 朱路英,张学成,宋晓,等. n-3多不饱和脂肪酸DHA、EPA研究进展[J].海洋科学,2007,31(11):78.
- [3] 张春艳.DHA和EPA的生理作用及开发利用研究进展[J].柳州师专学报,2005,20(3):118~121.
- [4] Zucker ML, Bilyeu DS, Helmkamp GM, et al. Effects of dietary fish oil on platelet function and plasma lipids in hyperlipoproteinemic and normal subjects[J].Atherosclerosis,1988,73(1):13.
- [5] 巩涛,李勇,郭建文,等. $\omega-3$ 多不饱和脂肪酸对胃癌BGC-823细胞凋亡的影响[J].河北医科大学学报,2005,26(5):333.
- [6] 赵丽,孙克任,侯雪云,等. DHA复合物抑癌作用的实验研究[J].中国海洋药物,2003,(1):30.
- [7] 刘艳.DHA和EPA的抗癌机制研究进展[J].预防医学文献信息,2004,10(2):188~121.
- [8] 夏延平,苏宜香,冯翔. EPA、DHA对人单核细胞PGE₂、IL-6分泌及IL-6 mRNA表达的影响[J].营养学报,2006,28,(4):364~366.
- [9] 耿文静,柳方娥,焦波,等. EPA、DHA对脂多糖诱导的大鼠系膜细胞增殖及凋亡的影响[J].山东大学学报,2008,46(1):57~59.
- [10] Birch E.E,Dennis R.C,Yolanda S.F,et al.A randomized controlled trial of long-chain polyunsaturated fatty acid supplementation of formula in term infant 8 after wearing at 6 wk of age[J]. American Journal of Clinical Nutrition,2002,75:570~580.
- [11] 熊正英,张崇旭,郑毅.多不饱和脂肪酸与运动[J].青海师范大学学报,200,(3):67~70.
- [12] Simopoulos, A.P. Omega-3 fatty acids in inflammation and autoimmune diseases[J]. Journal of the American College of Nutrition,2002,21(6):495.
- [13] 代荣阳,陈润,周志远,等. DHA和EPA的抗炎及免疫调节功能[J].泸州医学院学报,2004,27(1):83.
- [14] 刘沙,邓放明.淡水水产品EPA与DHA含量及富集方法研究进展[J].粮食与油脂,2009,(6):4~6.
- [15] 刘程惠,王雪冰,胡文忠.超临界CO₂流体萃取大马哈鱼籽中DHA和EPA的工艺[J].食品与发酵工业,2009,35(5):194.
- [16] 吴可克.酶促鱼油选择性水解制备EPA、DHA甘油酯的研究.中国油脂,2002,23(3):91~93
- [17] 胡爱军,丘泰球,梁汉华.海藻EPA、DHA含量及分离浓缩方法[J].海洋通报,2002,21(2):87.
- [18] 胡爱军,陆海勤,丘泰球.海藻中EPA,DHA萃取技术的比较研究[J].海洋通报,2005,24(4):27~31.



知网查重限时 **7折** 最高可优惠 **120元**

本科定稿，硕博定稿，查重结果与学校一致

立即检测

免费论文查重: <http://www.paperyy.com>

3亿免费文献下载: <http://www.ixueshu.com>

超值论文自动降重: http://www.paperyy.com/reduce_repetition

PPT免费模版下载: <http://ppt.ixueshu.com>
