

南极磷虾干虾头与虾壳的化学成分分析

宋翔, 王锡昌*, 刘源

(上海海洋大学食品学院, 上海水产加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306)

摘要: 研究对比了南极磷虾干虾头与虾壳中常规化学成分及其氨基酸、脂肪酸、矿物元素组成和氟含量。结果表明虾头和虾壳中粗蛋白含量分别为57.61%、46.98%; 灰分含量分别为12.48%、14.26%; 粗脂肪含量分别为5.16%、5.09%; 虾头、虾壳中检出18种氨基酸, 氨基酸总量分别为43.07%和47.03%, 8种人体必需氨基酸的总含量为18.98%、20.39%, 分别占氨基酸总量的43.18%和42.41%; 虾头、虾壳中呈味氨基酸含量丰富, 分别占氨基酸总量的36.12%和35.53%; 虾头、虾壳中必需脂肪酸种类齐全, 油酸、亚油酸、EPA和DHA含量丰富, 不饱和脂肪酸含量较高, 分别占总量的50.31%、51.72%; 虾头、虾壳中含有多种矿物元素, 包括钙、钾、钠、镁四种常量元素, 以及铁、铜、锌、锰、硒等五种人体必需的微量元素, 微量元素锌、硒含量较高; 虾头、虾壳中氟含量分别为1430、1930mg/kg。

关键词: 南极磷虾, 虾头, 虾壳, 化学成分

Study on chemical compositions of dried head and shell of Antarctic krill

SONG Xiang, WANG Xi-chang*, LIU Yuan

(College of Food Science and Technology, Shanghai Engineering Research Center of Aquatic-Product Processing & Preservation, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Chemical compositions and amino acids, fatty acids, mineral elements, fluorine in dried Antarctic krill head and shell were compared in this study. Results showed that the crude protein contents of the shrimp head and shell were 57.61%, 46.98%, ash contents were 12.48%, 14.26%, crude fat contents were 5.16%, 5.09%, respectively. Head and shell were detected 18 kinds of amino acid, total amino acids were 43.07% and 47.03%, respectively, in which the content of 8 kinds of essential amino acid to the human body were 18.98% and 20.39%, and accounted for 43.18%, 42.41% of the total amino acids. Besides, there were more flavor amino acids in head and shell, and contents accounted for 36.12% and 35.53% of the total amino acids. Except that, essential fatty acids in the head and shell were rich, more content in oleic acid, linoleic acid, EPA and DHA, and the unsaturated fatty acid content was high accounted for 50.31% and 51.72% of total fatty acids. Head and shell contained a variety of mineral elements, including calcium, potassium, sodium, magnesium and four kinds of major elements, meanwhile containing iron, copper, zinc, manganese, selenium, essential trace element. Fluorine contents in head and shell were 1430mg/kg and 1930mg/kg, respectively.

Key words: Antarctic krill; head; shell; chemical constituents

中图分类号: TS201.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)18-0347-04

南极磷虾 (*Euphausia superba*) 作为南大洋最大的单种生物资源, 是海洋浮游动物中一个重要类群, 支撑着企鹅、海豹、鲸类等庞大的高层捕食者。除作为生物系统中的关键生物之外, 也因其巨大的生物量和潜在的渔业资源 (最新估计量为 6.5~10.0 亿 t)^[1-2], 日益受到人们的关注。对于当前国内外海洋生物资源, 尤其是传统海洋生物资源日趋衰竭, 开发利用南极磷虾无疑是满足人类对水产品需求和缓解粮食危

机的有效途径^[3]。

南极磷虾个体小, 富集含量很高的氟, 渔获必须立即进行脱壳处理, 防止氟向肌肉中转移^[4]。南极磷虾的处理过程中会产生大量的虾头、虾壳等废弃物, 所产生的废弃物除部分作为生产甲壳素、壳聚糖的原料回收利用, 大部分被排放入海, 不仅造成资源的严重浪费, 而且污染海洋生态环境^[5-6]。废弃的虾头、虾壳含有丰富的蛋白质、虾红素、不饱和脂肪酸、甲壳素等营养物质, 同时含有各种氨基酸及人体必需的微量元素。因此, 如何科学地开发利用虾头、虾壳等资源, 提高其回收再利用价值, 已成为南极磷虾资源综合利用所要解决的重要问题。本文对南极磷虾干虾头与虾壳常规化学成分、氨基酸组成、矿物元素含量、脂肪酸含量以及氟化物含量进行了对比分析, 为探索南极磷虾资源虾头、虾壳等废弃物综合利用提供参考。

收稿日期: 2013-05-02 * 通讯联系人

作者简介: 宋翔 (1987-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品营养与品质评价。

基金项目: 国家高新技术研究发展 (863) 计划 (2011AA090801); 上海海洋大学水产动物遗传育种中心 (ZF1206); 上海市科委工程中心建设 (11DZ2280300); 上海市教委重点学科建设项目 (J50704)。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

南极磷虾虾干 由山东科芮尔生物制品有限公司提供,实验室人工剥壳;硫酸钾、氢氧化钠、硫酸铜、无水乙醚、石油醚、无水乙醇、四氯化碳、盐酸、硫酸、磷酸、高氯酸 国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。

L-8800型氨基酸自动分析仪 日本日立公司;970CRT型荧光分光光度仪 上海三科仪器有限公司;TAS-986型原子吸收光谱仪 北京普析通用仪器有限责任公司;KJELTECTM2300型全自动凯氏定氮仪 丹麦福斯公司(FOSS);SZF-06型脂肪测定仪 上海新嘉电子有限公司;PYRAMID TX型陶瓷纤维马弗炉 北京皮尔美特科技有限公司;PFS-80型氟离子选择性电极 上海精密仪器;PHSJ-4F型pH计 上海雷磁仪器电科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 常规成分测定 水分测定:按照GB 5009.3-2010采用常压干燥法;粗蛋白测定:按照GB 5009.5-2010采用凯氏定氮法;粗脂肪测定:按照GB/T 5009.6-2003采用索氏抽提法;灰分测定:按照GB 5009.4-2010采用马弗炉高温灰化。

1.2.2 氨基酸测定 氨基酸测定:酸水解法进行前处理,色氨酸采用碱水解。按照GB/T 5009.11242-2003采用日立L28500氨基酸自动分析仪测定。

1.2.3 脂肪酸的测定 脂肪酸测定:按照GB/T 17376-2008采用动植物油脂脂肪酸甲酯的制备;按照GB/T 17377-2008采用动植物油脂脂肪酸甲酯的气相色谱分析。

1.2.4 矿物元素测定 钾、钠测定:按照GB/T 5009.91-2003采用食品中钾钠的测定;钙:按照GB/T 5009.92-2003采用食品中钾钙的测定;铁、镁、锰:按照GB/T 5009.90-2003采用食品中铁镁锰的测定;铜:按照GB/T 5009.13-2003采用食品中铜的测定;锌:按照GB/T 5009.14-2003采用食品中锌的测定;铅:按照GB 5009.12-2010采用食品中铅的测定;硒:按照GB 5009.93-2010采用食品中硒的测定。

1.2.5 氟含量测定 氟测定:按照GB/T 5009.18-2003采用食品中氟的测定。

1.3 数据处理

采用SPSS 18.0软件对数据进行标准差分析。

2 结果与分析

2.1 虾头、虾壳中常规化学成分的测定

表1 虾头虾壳的常规化学成分(%)

Table 1 General chemical components of head and shell (%)

项目	虾头	虾壳	全虾 ^[7]	虾粉 ^[8]
水分	10.03±0.12	9.07±0.08	-	-
灰分	12.48±0.08	14.26±0.12	10.90	13.40
粗蛋白	57.61±0.05	46.98±0.22	64.44	64.44
粗脂肪	5.16±0.37	5.09±0.42	5.14	7.32

南极磷虾虾干中虾头、虾壳常规化学成分如表1

所示,同时与孙雷等^[7]报道的南极磷虾(干样)常规营养成分、刘志东等^[8]报道的南极磷虾虾粉常规营养成分进行了比较。虾头中粗蛋白、灰分含量丰富,粗蛋白含量57.61%,为全虾的0.89倍;灰分含量12.48%,为全虾的1.14倍,粗脂肪含量较低仅为5.16%。虾壳中粗蛋白含量为46.98%,为全虾的0.76倍;灰分含量为14.26%为全虾的1.35倍。虾头与虾壳比较,虾头中蛋白质含量为虾壳的1.2倍,但是虾壳中不溶物(灰分)含量高于虾头,为其1.1倍。虾头、虾壳、全虾粗脂肪含量相近,均低于虾粉。

充分利用南极磷虾虾头及虾壳中蛋白质资源,是开展南极磷虾虾头、虾壳废弃物综合利用的有效途径。目前已见相关研究,姚洪亮^[9]针对南极磷虾个头小、壳体薄、易于处理的特点,利用碱处理方法制备甲壳素,优化出碱液浓度55%,处理温度95℃,处理时间12h,碱液与甲壳素比例2:1(mL/mg)工艺条件,获得的产品指标均符合工业生产级和食品级标准,且较其他虾、蟹废角料具有处理时间短、无需脱色等特点。

表2 虾头与虾壳氨基酸含量(%)

Table 2 Amino acid contents of head and shell (%)

氨基酸	虾头	虾壳
天冬氨酸(Asp)	4.54±0.012	4.83±0.010
谷氨酸(Glu)	6.73±0.014	7.11±0.001
甘氨酸(Gly)	1.88±0.018	2.14±0.016
丙氨酸(Ala)	2.41±0.010	2.63±0.056
苏氨酸(Thr)	1.97±0.016	2.12±0.003
缬氨酸(Val)	5.04±0.011	5.27±0.023
蛋氨酸(Met)	0.60±0.010	0.99±0.032
异亮氨酸(Ile)	2.33±0.024	2.43±0.014
亮氨酸(Leu)	3.60±0.023	3.70±0.012
苯丙氨酸(Phe)	1.91±0.032	2.11±0.018
赖氨酸(Lys)	2.68±0.018	3.05±0.015
丝氨酸(Ser)	1.75±0.016	1.98±0.018
脯氨酸(Pro)	1.87±0.032	2.07±0.013
半胱氨酸(Cys)	0.12±0.014	0.15±0.015
酪氨酸(Tyr)	1.75±0.027	1.91±0.017
组氨酸(His)	0.75±0.028	0.89±0.080
精氨酸(Arg)	2.31±0.023	2.66±0.032
色氨酸(Trp)	0.67±0.003	0.72±0.026
氨基酸总量(TAA)	43.07	47.03
必需氨基酸(EAA)	18.98	20.39
非必需氨基酸(NEAA)	24.09	26.64
呈味氨基酸(DAC)	15.56	16.71

2.2 虾头、虾壳中氨基酸组成的测定

南极磷虾虾头、虾壳的总氨基酸组成见表2。虾头、虾壳中总氨基酸种类较齐全、含量丰富,总量分别为43.07%和47.03%。虾头、虾壳中必需氨基酸种类齐全,必需氨基酸含量分别占氨基酸总量的43.18%和42.41%,必需氨基酸含量与非必需氨基酸含量比值为0.78与0.76。虾头、虾壳中呈味氨基酸含量丰富,占氨基酸总量的36.12%和35.53%。呈味氨基酸中天冬氨酸、谷氨酸为呈鲜味的特征氨基酸,谷氨酸鲜味

最强,而甘氨酸、丙氨酸为呈甘味特征氨基酸^[10],虾头、虾壳呈味氨基酸中谷氨酸所占比例最大,为43.25%与42.39%。由此推断南极磷虾虾头、虾壳水解液具有较强的鲜味,可用于开发虾味海鲜调味料。虾头与虾壳比较,虾壳中必需氨基酸与呈味氨基酸含量均高于虾头,由此可见,虾壳也是一种宝贵的蛋白资源。吕传萍等^[11]以Alcalase酶水解南极磷虾制得的酶解液为原料,经降氟、调配、灭菌、包装后制成南极磷虾酱油,并测定该酱油总氮含量(20.93±0.23)mg/L,氨基酸态氮含量为(12.32±0.27)mg/L,均高于GB 18186-2000中特级酱油的标准。

2.3 虾头、虾壳中脂肪酸组成的测定

表3 虾头、虾壳脂肪酸的组成及含量(%)
Table 3 The fatty acid contents of head and shell (%)

项目	虾头	虾壳
十四酸(C14:0)	14.93±0.039	7.73±0.010
十六酸(C16:0)	20.28±0.047	15.18±0.011
十七酸(C17:0)	11.27±0.054	21.30±0.012
十八酸(C18:0)	2.16±0.094	1.88±0.084
十六碳一烯酸(C16:1)	12.73±0.071	8.85±0.057
十六碳二烯酸(C16:2)	0.98±0.033	0.77±0.054
油酸(C18:1)	28.49±0.041	26.42±0.070
亚油酸(C18:2 ω -6)	2.43±0.062	4.83±0.034
桐酸(C18:3 ω -3)	1.47±0.074	1.91±0.021
二十碳一烯酸(C20:1)	1.77±0.047	0.47±0.065
EPA(C20:5 ω -3)	1.46±0.016	5.26±0.076
DHA(C22:6 ω -3)	0.98±0.024	3.21±0.099
饱和脂肪酸(SFA)	48.64	46.09
不饱和脂肪酸(UFA)	50.31	51.72
单不饱和脂肪酸(MUFA)	41.22	35.74
多不饱和脂肪酸(PUFA)	9.09	15.98
脂肪酸总量(TFA)	98.95	97.81

南极磷虾脂质主要分为甘油三脂类、固醇和磷脂,南极磷虾脂质组成多含不饱和脂肪酸,约占脂类总量的50%。这与南极磷虾摄入单细胞海洋微藻有关^[12]。由表3可知,南极磷虾虾头、虾壳中,必需脂肪酸种类齐全,多为不饱和脂肪酸,其中油酸、亚油酸、EPA、DHA含量丰富,虾头中,不饱和脂肪酸含量较高,占总量的50.84%;不饱和脂肪酸尤以油酸含量最高,含量达28.49%,其次为十六碳酸、十四酸、十六碳一烯酸、十七酸,含量分别为20.28%、14.93%、12.73%、11.27%。十六碳二烯酸含量较少为0.98%。虾壳中油

酸含量亦丰富,为26.42%,其次为十七酸、十六酸、十六碳一烯酸,含量分别为21.30%、15.18%、8.85%。

脂肪酸总量,虾头略高于虾壳,为其1.01倍,虾头中不饱和脂肪酸含量相对较少,为50.31%,但高于南美白对虾虾头的48.42%^[13]。虾头中饱和脂肪酸主要以十六酸为主,占饱和脂肪酸的41.69%;不饱和脂肪酸主要以油酸为主,占不饱和脂肪酸56.63%。虾壳中饱和脂肪酸以十七酸为主,占饱和脂肪酸总量的46.21%;不饱和脂肪酸同样以油酸为主,占不饱和脂肪酸总量的51.08%。虾壳中EPA、DHA含量显高于虾头中EPA、DHA含量,分别为其3.6倍和3.2倍。

2.4 虾头、虾壳中矿物元素的测定

虾头、虾壳中矿质元素的含量测定结果如表4所示。由表4中可知,虾头、虾壳中含有多种矿物元素,包括钙、钾、钠、镁四种常量元素,同时含有铁、铜、锌、锰、硒5种人体必需的微量元素,虾头、虾壳中,钙含量均为最高,分为1690、3513mg/100g,虾壳钙含量为虾头的2.08倍,这也与南极磷虾全虾和虾粉中钙含量最高结论相符。

虾头、虾壳所含微量元素中锌含量较高,分别为5.31、4.84mg/100g;铜含量虾头高于虾壳,为其3.08倍;虾头、虾壳中均未检出铅。虾头中锌铜含量比为0.23,虾壳为0.75,虾头锌铁含量比为1.31,虾壳为1.79,按照Hill和Matron提出的“理化性质相似的元素,其生物学特性是相互拮抗的”^[14],且这种拮抗通常发生在锌:铜>10,及锌:铁>1。该比例与孙雷、刘志东等报道的全虾和虾粉研究结果有差别^[7-8],可能是因为样品的来源采集地点以及处理方式不同。微量元素占人体比重0.1%,却有极为重要的生理功能^[15],锌在人体内的含量以及每天所需摄入量都很少,但对机体的性发育、性功能、生殖细胞的生成却能起到举足轻重的作用。可见,虾头、虾壳是较为理想的锌源。

虾头虾壳的硒含量相同,均低于全虾的0.34mg/kg,但高于中国名对虾的0.097mg/100g、刀额新对虾的0.067mg/100g^[7]。

2.5 虾头、虾壳中氟含量的测定

南极磷虾氟含量异常,远高于其他海水产品,引起人们的关注。虾头、虾壳中氟含量如表5所示,同时与张海生等报道的鲜南极磷虾虾壳、头胸、肌肉、全虾氟含量做比较^[15]。虾头中氟含量为1430mg/kg,虾壳为1930mg/kg,虾壳中氟含量为虾头的1.34倍,均高于南极磷虾全虾的1232mg/100g,远低于甲壳、头胸部含量,推测为南极磷虾捕捞后未及时去壳,氟由壳头胸部向肌肉中转移,整体达到平衡所致。根据国家食

表4 虾头、虾壳矿物元素含量(mg/100g)

Table 4 Mineral elements contents of head and shell(mg/100g)

样品	钾	钠	钙	镁	铜	铁	锰	锌	硒	铅
虾头	327±0.28	676±018	1690±0.38	393±0.34	21.4±0.24	3.90±0.14	0.22±0.08	5.13±0.34	0.24±0.34	ND
虾壳	305±0.67	582±0.64	3513±0.89	591±0.13	6.41±0.56	2.70±0.23	0.25±0.69	4.84±0.52	0.24±0.56	ND
全虾 ^[7]	-	-	3271	-	0.5	4.7	0.5	4.50	0.34	ND
虾粉 ^[8]	-	-	3250	720	3.7	14.5	0.42	2.80	-	ND

注:ND表示未检出;-表示无此数据。

表5 南极磷虾干的虾头、虾中氟含量(mg/kg)
Table 5 Fluorine contents of head and shell(mg/kg)

项目	虾头	虾壳	虾壳 ^[15]	头胸 ^[15]	肌肉 ^[15]	全虾 ^[15]
氟化物	1430±0.08	1930±0.05	4028	2720	226	1232

品中氟允许量标准GB 4809-84,水产品中(淡水)氟含量不得超过2.0mg/kg,而南极磷虾体内含氟化物较其他海产品相对要高,因此如何降低南极磷虾中的氟含量是南极磷虾开发过程中需面对的重要课题。

3 结论

文章以南极磷虾干虾头、虾壳为原料,研究了其一般营养成分、氨基酸、脂肪酸、矿物元素,初步探索了南极磷虾中氟的分布及安全性。结果表明,南极磷虾干虾头、虾壳营养成分齐全,检出的18种氨基酸中必需氨基酸所占比例较高,分别为18.98%、20.39%,饱和脂肪酸占脂肪酸总量的50.31%、51.72%,矿物元素中有益于人体健康的锌、硒含量亦丰富。同时,南极磷虾干虾头、虾壳中氟含量分别为1430、1930mg/kg,远高于国家限值和其他海水产品,应引起人们的重视,下一步可以开展动物性或体外实验,模拟人体摄入南极磷虾中的氟,研究其对人体健康的影响。

随着人们对南极磷虾资源认识及开发逐步深入,开展南极磷虾虾头、虾壳等废弃物资源综合利用,对实现南极生态环境保护,实现磷虾资源可持续发展都具有重要而又现实的意义。

参考文献

[1] Roger PH, Elizabeth HLL. The fishery on Antarctic krill defining an ecosystem approach to management[J]. *Reviews in Fisheries Science*, 2000, 8(3): 235-241.
[2] 黄洪亮,陈雪忠,冯春雷. 南极磷虾资源开发现状分析[J]. *渔业现代化*, 2007, 34(1): 48-51.

[3] 谢营梁. 南极磷虾开发利用现状和趋势[J]. *现代渔业信息*, 2004, 19(4): 18-20.
[4] 郑晓伟,欧阳杰,沈建. 南极磷虾离心脱壳工艺参数的研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(3): 183-185.
[5] 陈雪忠,陈兆礼,黄洪亮. 南极磷虾资源利用现状与中国的开发策略分[J]. *中国水产科学*, 2009, 16(3): 451-458.
[6] 杨积庆. 国外南极磷虾加工利用研究进展[J]. *福建水产科技*, 1979(2): 113-120, 131.
[7] 孙雷,周德庆,盛晓风. 南极磷虾营养评价及安全性研究[J]. *海洋水产研究*, 2008, 29(2): 57-64.
[8] 刘志东,陈雪忠,黄宏亮,等. 南极磷虾粉的营养成分分析及评价[J]. *中国海洋药物杂志*, 2012, 31(2): 43-47.
[9] 姚洪亮. 南极磷虾壳制备甲壳素/壳聚糖的工艺研究[J]. *水产科学*, 2004, 23(5): 34-46.
[10] 郡司笃孝(日),刘纯洁,张娟婷,译. *食品添加剂手册*[M]. 北京:中国展望出版社,1988: 157-160.
[11] 吕传萍,李学英,杨宪实,等. 南极磷虾海鲜酱油的品质评价[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(11), 161-171.
[12] Kolakowska A, kolakowski E, Szczygielski M. Winter season krill(*Euphausia superba* Dana) as a source of n-3 polyunsaturated fatty acids[J]. *Die Nahrung*, 1994, 38(2): 128-136.
[13] 张祥刚,周爱梅,林晓霞,等. 南美白对虾虾头、虾壳化学成分的对比较研究[J]. *现代食品科技*, 2009, 25(3): 224-227.
[14] 陈琴,黄飞鹤. 三张野生江河鱼类肌肉中矿物元素组成分析[J]. *水产养殖*, 2001(1): 22-25.
[15] 张海生,潘建民,刘小涯. 南极磷虾富氟异常的原因及机理[J]. *海洋学报* 1994, 16(4) 120-124.

(上接第346页)

准出版社,2010.
[7] GB/T 5009.6-2003. 食品中粗脂肪含量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
[8] GB/T 5009.10-2003. 食品中粗纤维含量的测定 [S]. 北京:中国标准出版社,2003.
[9] GB/T 15672-2009. 食品中总糖含量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
[10] GB/T 5009.124-2003. 食品中氨基酸的测定 [S]. 北京:中国标准出版社,2003.
[11] 马淑凤,陈利梅,徐化能,等. 白灵菇菌丝体多糖的分离纯化及理化性质研究[J]. *食品工业科技*, 2009, 30(12): 136-141.
[12] Pellett P L, Young V R. Nutritional evaluation of protein foods[M]. Tokyo: The United National University Publishing Company, 1980.
[13] 张灵芝,陈健. 鸡枞菌子实体成分的分析与测定[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(7): 358-361.
[14] 张士颖,段秀莲,李晓. 银白离褶伞子实体营养成分测定与评价[J]. *吉林农业*, 2010(6): 73-75.

[15] 彭智华,龚敏方. 蛋白质的营养评价及其在食用菌营养评价上的应用[J]. *食用菌学报*, 1996(3): 56-64.
[16] 况丹. 七种食用菌营养成分分析比较[J]. *食用菌*, 2011(4): 57-59.
[17] 谭爱华,张曙光,刘发志. 紫陀螺菌营养成分分析[J]. *食用菌学报*, 2001, 8(4): 15-18.
[18] 杨宁波,张建民. 鸡腿蘑营养成分及应用价值[J]. *特种经济动植物*, 2000, 50: 31.
[19] 申进文,贾身茂,吴浩浩,等. 金针菇营养成分研究[J]. *中国食用菌*, 1997, 16(5): 36-40.
[20] 杨革. 担子菌纲8种真菌的营养成分[J]. *无锡轻工大学学报*, 2000, 19(2): 173-176.
[21] 颜明媚,江枝和,蔡顺香. 杏鲍菇营养成分分析[J]. *食用菌*, 2002(2): 10-12.
[22] 阮海星,张卫国,付家华,等. 香菇多糖及营养成分分析[J]. *微量元素与健康研究*, 2005, 22(2): 35-36.
[23] 邹盛勤,陈武. 食用菌的营养成分·药理作用及开发利用[J]. *安徽农业科学*, 2005, 33(3): 502-503.