

# 亚临界萃取技术在水产品营养成分 提取领域研究进展

Research progress of subcritical extraction technology in the field  
of nutrient component extraction from aquatic products

王文洁<sup>1,2,3</sup>

陈修彪<sup>1,2,3</sup>

陈云云<sup>4</sup>

WANG Wen-jie<sup>1,2,3</sup> CHEN Xiu-biao<sup>1,2,3</sup> CHEN Yun-yun<sup>4</sup>

周绪霞<sup>1,2,3</sup>

丁玉庭<sup>1,2,3</sup>

ZHOU Xu-xia<sup>1,2,3</sup> DING Yu-ting<sup>1,2,3</sup>

(1. 浙江工业大学食品科学与工程学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江省深蓝渔业资源高效  
开发利用重点实验室, 浙江 杭州 310014; 3. 国家远洋水产品加工技术研发分中心〔杭州〕,  
浙江 杭州 310014; 4. 中国水产舟山海洋渔业有限公司, 浙江 舟山 316101)

(1. College of Food Science and Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang  
310014, China; 2. Key Laboratory of Marine Fishery Resources Exploiment & Utilization of Zhejiang  
Province, Hangzhou, Zhejiang 310014, China; 3. National R&D Branch Center for Pelagic Aquatic  
Products Processing [Hangzhou], Hangzhou, Zhejiang 310014, China; 4. Aquatic Products Processing  
Factory of China National Zhoushan Marine Fisheries Company, Zhoushan, Zhejiang 316101, China)

**摘要:**文章介绍了运用于水产品领域的亚临界流体(包括水)的萃取原理、工艺及设备,且从获得水产品高值产物考虑,分别从水产品源的蛋白质/多肽类、脂质类和多糖类产物方面综述了近 10 年来亚临界萃取分离水产品营养成分的学术进展,总结了不同加工因素对特定组分萃取的优势,并展望了未来 SFE 设备及技术在水产品精深加工应用的发展方向。

**关键词:**亚临界流体萃取;营养成分;溶剂萃取;*n*-3 多不饱和脂肪酸;功能多肽

**Abstract:** The fundamental extraction principle, production process, and instrument of the subcritical fluid (including water) technology in terms of the aquatic products materials were introduced in this review, and the academic progress of SFE technology in extracting and separating nutritional components from the aquatic products within the recent 10 years were

summarized, in terms of proteins/peptides, lipids and polysaccharides from aquatic products. The advantages of different processing factors for the extraction of specific components were summarized, and the future development direction of SFE equipment and technology in the deep processing of aquatic products was prospected.

**Keywords:** subcritical fluid extraction; nutritional components; solvent extraction; *n*-3 polyunsaturated fatty acids; bioactive polypeptides

中国是世界上最大的水产品生产大国,2019 年全国水产品总产量高达 6 500 万 t<sup>[1]</sup>,但水产品的精深加工率仅占 30%,且原料易腐,鱼副产物浪费严重,未能实现水产品原料的高值化加工及综合利用。现有提取水产品营养物质的主要方法包括物理法(机械力、热压、电磁波、膜分离等)、生物法(酶、菌种发酵等)及化学法(使用酸、碱及有机溶剂)的单独或联合使用。有机溶剂萃取作为传统的水产品脂溶性营养成分提取技术,提取率较高,但溶剂残留大、高温长时间萃取过程导致产物中营养成分纯度及功能活性偏低,阻碍了生产高值化产品的可能。

**基金项目:**国家自然科学基金委员会—青年项目(编号:32101997)

**作者简介:**王文洁,女,浙江工业大学副研究员,博士。

**通信作者:**丁玉庭(1963—),男,浙江工业大学教授,博士。

E-mail: dingyt@zjut.edu.cn

**收稿日期:**2022-08-28 **改回日期:**2022-10-07

近年来,超临界萃取(Super-critical extraction, SCE)与亚临界流体萃取(Sub-critical fluid extraction, SFE)在油料萃取加工领域的优势获得了较大关注,两者皆通过调控反应釜中萃取剂的压力—温度条件,加强萃取剂的溶解性、极性、密度等物化特性,大幅度提升对目标营养物质的萃取效率。由于使用的萃取剂大多为低沸点压缩气体,因此萃取剂宜在加工后立即恢复常压,实现物料、萃取剂与产物的高效分离。超临界 CO<sub>2</sub>法要求较高压力、成本大、对设备要求高,难以真正实现规模化生产<sup>[2]</sup>。亚临界萃取技术使用压力 < 10 MPa,萃取温度 30 ~ 70 °C,被广泛应用于农产植物原料的高品质油脂萃取,包括棉籽油、菜籽油等。

研究拟介绍运用于水产品领域的亚临界流体(包括水)的萃取原理、工艺及设备,从水产品脂质产品(*n*-3 PUFAs 和脂溶性维生素)、蛋白肽产品与功能多糖产品出发,整理近 10 年来国内外使用 SFE 技术萃取水产品营养组分的最新研究进展,明确该技术应用于水产品加工的主要优势,并归纳总结影响营养组分萃取效率和产物功能活性、化学稳定性的几大关键因素,以期为亚临界流体萃取技术在水产品精深加工的规模化应用提供依据。

## 1 亚临界萃取水产品营养组分的优势

### 1.1 水产品原料中的营养组分、功能特征与萃取现状

水产品包括鱼类、贝类、甲壳类和藻类等原料,富含多种活性营养物质,对促进人体健康、减少疾病风险<sup>[3]</sup>有重要意义(图 1)。以鱼类、藻类原料为主的水产品原料油脂中富含 *n*-3 PUFAs、类胡萝卜素等脂溶性功能物质,主要通过有机溶剂萃取并精炼油脂获取,是水产品油脂产品的重要功能评价组分。水产品蛋白质经水解、浓缩纯化后可制得高营养活性的鱼肉蛋白水解物、功能多肽产品,该蛋白水解物可以作为食品保水剂、乳化剂;而生产的功能多肽,由于肽链中多含赖氨酸、精氨酸等带正电的氨基酸结构,具有强抗氧化、抗炎症及免疫强化作用,可作为高值营养强化剂生产。甲壳类为主的水产品原料富含壳聚糖、壳寡糖和氨基葡萄糖等水溶性功能多糖,可通过对原料外壳、骨架中的几丁质进行化学处理后获得,具有抗炎症、抑制肥胖等生理调节功能;藻类其水提物中富含多种活性多酚、多糖物质,具有强氧化活性、调节心血管作用,主要由酸碱处理后经醇沉降烘干制得。实现水产品的高值化加工及综合利用,要求新型溶剂萃取法尽可能提高水产品油脂的萃取效率、保证功能营养物质如二十二碳六烯酸(DHA)、二十碳五烯酸(EPA)及脂溶

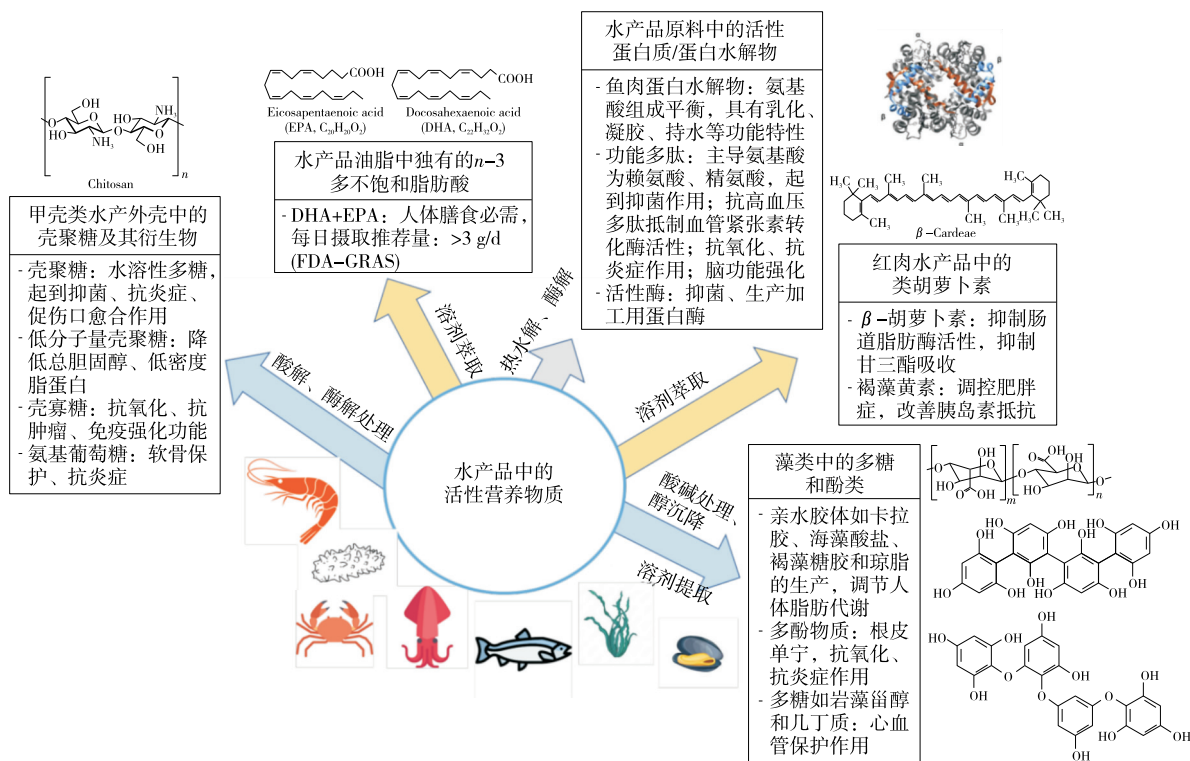


图 1 水产品原料中的活性营养物质及其主要功能作用

Figure 1 Bioactive nutritional components in raw aquatic foods materials with their main functions

性维生素在油脂中的含量与活性;同时,萃取中伴有的热水解效应也可促使物料中的功能多肽、多糖及多酚破乳释放、溶解于水相产物中,便于后续功能成分的纯化再处理。

### 1.2 亚临界流体特征及萃取水产品营养物质的主要优势

亚临界萃取技术由于可调控的萃取剂介质多为低沸点压缩气体(如丁烷),施加较小压力,温度处于临界温度( $T_c$ )之下、沸点之上的区间内( $T_B$ 在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 左右),介质即可转化为亚临界流体,溶剂具备高扩散性、低黏度等流体特点<sup>[4]</sup>,显著提升了目标物质的萃取效率。多数萃取剂亚临界流体状态维持温度范围较广,其加工温度可调节至较低水平,尽可能帮助萃取并稳定热敏性营养物质。在密闭、加压的SFE萃取罐内,萃取剂以亚临界流体状态反复冲刷原料,实现原料和萃取剂的充分接触混合;萃取剂分子扩散速率显著提升,营养物质的释出传递速度加快,尤其是非极性、弱极性物质的溶解性和渗透性得到增强,有效提升了目标营养组分的萃取效率。对比传统常压状态的溶剂萃取技术,亚临界萃取技术加工水产品类原料在无氧加工状态下有效避免了原料及萃取物的氧化,快速萃取分离水产品原料中的热敏感营养组分,生产鱼油、藻油产品并富集DHA、EPA及生育酚等脂溶性功能物质,比如亚临界萃取鱼内脏<sup>[5]</sup>、磷虾<sup>[6]</sup>中的磷脂,海参、鱼类的DHA、EPA及 $\beta$ -胡萝卜素等<sup>[7]</sup>。此外,鉴于SFE技术也伴随一定料液混匀与热效应,部分研究也探索了其生产功能蛋白质与多肽的可能,如水溶性藻蓝蛋白色素等。值得注意的是,亚临界萃取还可使用更为低碳绿色的溶剂——水,亚临界水萃取技术(Subcritical Water Extraction, SWE)在 $100\sim 374\text{ }^\circ\text{C}$ 状态下水的理化性质更接近有机溶剂,介电常数和表面张力下降,扩散系数升高,对物料中的水溶性与水不溶性物质实现了高效萃取<sup>[8]</sup>。有报道<sup>[9]</sup>指出SWE更适合藻类原料中功能多糖如卡拉胶的萃取。SWE对萃取用水要求更严格,需提前进行脱气、脱氧处理,以防止目标组分氧化而丧失活性。

## 2 亚临界萃取技术在水产品营养组分提取领域的新进展

### 2.1 脂质类营养组分

鱼类及藻类中富含磷脂、EPA、DHA等营养物质具有较强生物活性,可提升人体免疫力,预防慢性疾病<sup>[10-11]</sup>。传统的水产品油脂提取方法为溶剂萃取法<sup>[12-13]</sup>、酶法萃取<sup>[14-15]</sup>以及超临界流体萃取法<sup>[16-17]</sup>,但高温或较长加工时间可致使脂质组分因加热及含氧环境而发生严重的热促氧化,从而导致鱼油提取率和品质较低。近年来,已有多项研究使用SFE对水产品脂类营养组分进行萃取分离(见表1),在完全隔氧的工作环境中利用相似相容原理,通过调控萃取温度及压力,实现了水产原料脂质类成分的萃取分离,主要产物以鱼油、藻油为主,萃取过程有效避免了鱼油及其营养物质的氧化及生物活性的热损失。提取鱼油、藻油的常见亚临界试剂主要包括正丁烷<sup>[12,18]</sup>、二甲醚(DME)<sup>[19]</sup>、R134a<sup>[20]</sup>等低沸点萃取剂,其中亚临界丁烷显示可作为传统工业有机萃取剂(正己烷、异己烷等)的优质替代物;而亚临界二甲醚(SDME)在处理水产原料时虽然展现了独特的油脂萃取和额外极佳的脱水能力,但萃取率受到原料组分特性(水、蛋白质、油脂)影响较大<sup>[21]</sup>。此外,使用SFE萃取高DHA+EPA鱼油、藻油也展现了较好的进展,针对海洋微藻中具有高抗氧化活性的PUFAs, Feller等<sup>[16]</sup>比较了亚临界正丁烷与超临界 $\text{CO}_2$ 法萃取微藻油品质,发现两种方法均可生产高提取率藻油,但若目标物为 $n-3$ 、 $n-6$ 长链多不饱和脂肪酸含量与活性,则亚临界正丁烷萃取效果更佳。SFE还可从鱼卵磷脂中脱除胆固醇<sup>[22]</sup>、提取磷脂酰丝氨酸<sup>[23]</sup>或加强生产加工废水中鱼油的回收利用<sup>[24]</sup>。目前研究尚缺少对多种溶剂特性及亚临界萃取效果相关性研究,需要进一步摸索出两者的相关规律。

### 2.2 蛋白类营养组分

蛋白质的传统提取方法通常经过酸碱水解沉淀、调

表1 亚临界萃取技术对水产品原料中脂质类组分提取的研究进展

Table 1 Research progress of SFE technology in the field of lipids extraction from the aquatic product

原料	产物	溶剂	温度/ $^\circ\text{C}$	时间/min	压力/MPa	参考文献
南极磷虾	磷虾油	正丁烷	30	60	0.3~0.8	[18]
		二甲醚	47	90	—	[19]
		R134a	30	40	12	[20]
金枪鱼肝脏	鱼肝油	二甲醚	42	50	0.8	[21]
鸕乌贼卵	胆固醇	R134a	70	70	6	[22]
鲑鱼卵	磷脂酰丝氨酸	R134a	40	336	0.6	[23]
渔业加工废水	鱼油	水	90~190	60~150	5	[24]
马鲛鱼下脚料	鱼油	二甲醚	45	40	—	[25]
鱼油	EPA、DHA	水	330	30	15	[26]

节 pH 至蛋白质的等电点实现沉淀、使用酶处理或其他新型物理法(超声波法、亚临界法)实现蛋白质组分自原料中分离<sup>[27]</sup>。传统方法虽然提取液中蛋白质含量高,但仍存在较大弊端,如酸碱水解与等电点沉淀法,对 pH 进行调节改变了蛋白质分子间与分子内相互作用力,改变了蛋白质三级、四级空间结构,并促使蛋白质分子链重组或交联,产生了非提取目标的蛋白质复合物,导致萃出蛋白质纯度下降,甚至产生有毒有害物质。近年来 SFE 技术被尝试应用于鱼及其副产物、藻类的蛋白质提取上,获得了高质量的鱼蛋白粉、氨基酸、活性肽类物质等(见表 2)。其中,以亚临界二甲醚从金枪鱼肝脏中萃取的蛋白粉,不仅得率高,原料还无需冻干处理,成品顺利脱除了原料中的脂质与大量水分,获得的最终鱼肝蛋白质含量高达 88%,相比传统酸碱法萃取鱼蛋白,利用 SDME 提取的蛋白粉有效保留了其营养成分且降低了产品的鱼腥味<sup>[28]</sup>;其他研究人员<sup>[29-31]</sup>则集中研究了 SWE 对鱼鳃、鱼内脏、鱼皮等加工副产物提取蛋白质的可行性,SWE 技术将水调控在近临界状态,使水介电常数和密度降低,扩散系数和溶解度增加,对水产原料蛋白质、氨基酸、多肽类物质萃取效果佳。此外,SWE 处理后萃取液中不仅有浓缩蛋白质,同时还解离出了多种功能活性物质,包括氨基酸与还原糖。除了海洋动物来源,从海洋藻类中萃取蛋白质成为研究新热点,萃取的藻类蛋白质主要以水溶性蛋白短肽和游离氨基酸的形式存在<sup>[32]</sup>。过高的 SWE 温度会导致蛋白质或肽类的过度热水解,游离氨基酸的解离一般与蛋白质组分的变化趋势相一致<sup>[33]</sup>。未来的研究方向应多推广使用液化气类萃取剂对鱼类蛋白肽及氨基酸进行解离萃取,温和的加热条件可有效避免 SWE 高萃取温

度导致的过度热解和变性情况,极大程度保留生物活性。

### 2.3 多糖类营养物质

部分贝类及藻类含有活性多糖,具有包括抗肿瘤<sup>[43]</sup>、抗糖尿病<sup>[44]</sup>、抗氧化<sup>[45]</sup>、抗菌<sup>[46]</sup>等功能活性。传统提取活性多糖的方法有微波辅助法、酶辅助法、过氧化氢辅助法、水溶性双向萃取系统萃取法等,但以上方法存在溶剂残留量大、产出率低、安全隐患大等诸多问题。水产品活性多糖萃取的相关研究主要以 SWE 萃取为主,高温条件下多糖与固体基质间氢键断裂,活性多糖可在较短时间内溶出,海藻类原料中的生物活性多糖如卡拉胶、褐藻糖胶等都被研究报道使用特定亚临界溶剂及萃取条件实现了较好的分离(表 3)。例如,Getachew 等<sup>[47]</sup>以牡蛎为原料探究了 SWE 萃取牡蛎多糖的最佳工艺参数,得率约 18.7%,且萃取的多糖富含  $\alpha$ -(1,4)型葡聚糖,作为功能性成分,可用于制备抗糖尿病、抗高血压的食品。Park 等<sup>[48]</sup>在利用亚临界水提取海带中还原糖时,发现其萃取率受到时间和温度的影响,添加 1%醋酸作为共溶剂可提高萃取液中还原糖的含量。总体来说,多糖类营养组分更适合使用 SWE 而非液化气作为萃取剂,原因在于水在亚临界状态下介电常数降低,萃取剂极性及溶解度更接近溶解中、低极性的化合物——多糖,该技术为海洋多糖的开发与利用提供了一种绿色、经济、实用的解决方案。

### 2.4 其他生物活性物质

除上述 3 种主要目标水产品营养物质,SFE 技术还可以应用于萃取其他功能活性组分方面,如天然抗氧化剂(多酚等)、香精香料、色素、调味料等(表 3)。例如,Goto 等<sup>[49]</sup>指出 DME 可以促进物质周围形成氢键,随二甲醚用量增加,岩藻黄素得率相应提升。Lu 等<sup>[50]</sup>利

表 2 亚临界萃取技术对水产品蛋白质组分提取的研究进展

Table 2 Research progress in studies of SFE technology in the field of protein extraction from the aquatic products

原料	产物	溶剂	温度/℃	时间/min	压力/MPa	参考文献
金枪鱼肝脏	蛋白粉	二甲醚	30	70	—	[28]
金枪鱼皮	胶原蛋白	水	250	5	5	[29-30]
鱼鳃、鱼内脏	蛋白质	水	180~280	5	3	[31]
微藻	肽与氨基酸	水	280	0.16	20.7	[32]
红藻	蛋白质	水	185	30	5	[33]
鱿鱼	蛋白质	水	160~280	3	6	[34]
鱼肉	氨基酸	水	180~320	5~60	5~26	[35]
蓝贻贝	氨基酸	水	120~240	30	3	[36]
鲍鱼内脏	肽与氨基酸	水	110~230	30~60	—	[37]
海胆	蛋白质	水	110~230	15~20	5	[38]
微藻	可溶性蛋白	水	220	180	—	[39]
绿藻	蛋白质	水	180	40	1	[40]
螺旋藻	多肽	水	150	80	10	[41]
紫菜	蛋白质	水	120~230	30~60	3	[42]



表3 亚临界萃取技术在水产品多糖类及其他类物质提取领域的研究进展

Table 3 Research progress of SFE technology in the field of polysaccharides extraction and other bioactive substances from the aquatic products

原料	产物	溶剂	温度/℃	时间/min	压力/MPa	参考文献
海藻	卡拉胶	水	60~180	5	—	[9]
海胆	活性多糖	水	110~230	15~20	5	[38]
牡蛎	活性多糖	水	125	14.93	—	[47]
海带	还原糖	水	200~280	28~42	1.3~6.0	[48]
藻类	类胡萝卜素	二甲醚	25	0~40	0.59	[49]
海带	类胡萝卜素	R134a	150~160	65	5~17	[50]
龙虾壳	虾红素	丁烷	45	50	0.6	[51]
废弃虾蟹壳	虾青素	二氯甲烷	100	15	9~11	[52]
海藻	水溶性糖	水	180~260	30~75	1.3~4.9	[54]
海藻	褐藻糖胶	水	100~180	5~15	2~8	[55]
鱿鱼	还原糖	水	220	3	6	[56]
伊萨达磷虾	调味品	水	140~160	14~17	—	[57]
太平洋磷虾	虾青素	水	100~140	0.5~2	10	[58]
藻类	岩藻黄质	甲醇	35~75	30~90	—	[59]

用乙醇联合亚临界 R134a 萃取海带中的类胡萝卜素,证明亚临界 R134a 有效实现藻类色素的提取,一定程度有替代高压超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术的可能。其他研究还报道使用亚临界丁烷<sup>[51]</sup>、二氯甲烷<sup>[52]</sup>从虾壳中萃取了高浓度类胡萝卜素,拓宽了类胡萝卜素的来源,提升了水产品加工副产物的综合利用率。SFE 萃取物还被建议用于制备香精香料。Tamiya 等<sup>[53]</sup>研究了虾味液体和固体调味品的亚临界水制备方法,风味萃取液具有天然虾味且理化指标显示具有更强抗氧化特性,可以增长消费者对此类天然调味剂的接受度。可见,应用 SFE 及 SWE 对水产品中各种新型功能活性组分进行萃取也是未来科研人员探索的一个重要发展方向。

### 3 影响亚临界萃取水产品营养组分的主要因素

#### 3.1 萃取剂与夹带剂

各类 SFE 溶剂(包括水)的主要理化特点见表 4,丁

烷、丙烷等适用水产品脂溶性活性组分的萃取,如鱼肝油、卵磷脂等,提取率高且萃取物溶剂残留量较低;二甲醚适于萃取极性与非极性功能性物质,在处理水产原料时可脱除部分水分,降低鱼腥味,多被应用于海洋蛋白粉分离纯化,但因其有微毒性,目前国内尚限制其在食品领域的产业化运用。单一亚临界萃取剂的产出效果并不理想,在其中加入一定比例的夹带剂改善溶剂特性(极性与分子间作用力),可以增加目标萃取组分在溶剂中的萃取溶解度,以此显著提升萃取率,常见夹带剂有乙醇<sup>[50]</sup>、石油醚<sup>[60]</sup>等,夹带剂的过量加入则可能会降低萃取率及产物品质。

#### 3.2 压力

亚临界萃取技术使用的压力相对较小,设定压力主要目的是将萃取剂稳定在亚临界流体态,在该范围内,较高压力会增加萃取剂密度,从而提升其溶质的溶解能力;由于亚临界状态下溶剂呈液态与气态之间的一种特殊流

表4 常见亚临界流体萃取剂的理化性质

Table 4 Physicochemical properties of SFE extraction solvents

溶剂	临界温度/℃	临界压力/MPa	沸点/℃	介电常数	临界密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	液体黏度(30℃)/(Pa·s)	汽化潜热(30℃)/(kJ·kg <sup>-1</sup> )	爆炸极限/%	萃取目标物
丁烷	152.8	3.60	-0.50	1.78	225.0	0.016	358	1.9~8.5	脂溶性物质
丙烷	95.7	4.40	-42.17	1.69	226.0	0.010	329	2.3~9.5	脂溶性物质
液氨	132.3	11.33	0.99	16.90	225.0	—	1 369	16.0~25.0	极性物质
R134a	101.1	4.07	-26.10	—	515.3	2.020	216	—	脂溶性物质
二甲醚	129.0	5.36	-138.50	5.02	271.0	—	410	3.5~27.0	极性与非极性物质
水	373.4	22.05	100.00	76.36	—	—	2 422	—	天然活性物质

体状态,溶质溶剂分子间相互作用被强化,萃取率大大提升。亚临界萃取剂的温度与压力存在线性关系,温度越高、压力越大,高温时压力的增加可以适当降低溶剂的表面张力,增加其与溶质的接触面积,从而提升萃取效率<sup>[21]</sup>,但过高温度、压力条件的亚临界萃取条件也可能会对萃取热敏性营养物质的产率有相应负面影响。

### 3.3 温度

生物活性极易受温度影响,加工过程中高温使萃取物在萃取过程中发生不必要的化学反应(美拉德反应、脂肪、蛋白氧化等),导致萃取结果变差。Melgosa 等<sup>[2]</sup>探究了温度对鱼肉蛋白水解物活性的影响,发现蛋白水解物溶解度的提升与温度成正比,持续升温会引发美拉德反应,蛋白质降解后转化为碱性物质,引起 pH 的上升。相似的是,Garcia-Moscoso 等<sup>[32]</sup>利用亚临界水为介质下的闪蒸水解研究发现 280 °C 与 305 °C 时水解藻类蛋白的萃取率达到最大值,但 325 °C 时萃取的蛋白水解液中总氮含量下降。高温下分子扩散速率加快,传质能力提升,目标物质的溶解度相应增加,萃取率提升,同时提升温度有利于降低萃取剂黏度,进而提升萃取效率。但过高的温度可以加大萃取剂的汽化,传质推动力下降,萃取效率降低,高温还会导致热敏物质被破坏,萃取物的功能活性丧失。

### 3.4 时间

与传统萃取技术相比,高水分结构松散的水产品原料一般仅需要萃取 5~60 min,即可实现营养物质从原料组织中完全解离释出,但时间对萃取率和品质的影响需结合其他加工因素一同考虑。Xie 等<sup>[12]</sup>发现,对比不同溶剂萃取法提取南极磷虾油时,亚临界萃取法得油率未位列最高,但其萃取时间远短于其他方法,亚临界丁烷萃取磷虾油萃取因而被判定为最经济的生产加工方法。与温度或压力相比,时间是更为显著影响萃取率的因素,时间过分延长萃取率反而会下降。除此之外,其他研究表明对目标营养物质萃取时若采用静态、动态混合模式,可极大程度提升萃取率,促使目标萃取物的溶出<sup>[22]</sup>,因此试验设计过程中,选择合适的萃取模式与时间至关重要。

### 3.5 其他

除上述影响因素外,要优化水产品原料中营养组分的萃取效果,原料的粒度<sup>[61]</sup>、萃取过程中的固液比<sup>[34,59]</sup>、萃取液流速<sup>[33]</sup>、萃取次数<sup>[26]</sup>、搅拌速度<sup>[19,21]</sup>等也均有作用。高水分含量的水产原料萃取前应进行干制粉碎处理,若粒度过大,萃取剂与溶质接触不完全,萃取率较低;粒度过小,高水分溶质间容易黏连,萃取剂提取过程中通透性变差,萃取率也会下降。根据水产物料特性与对目标产物得率品质的要求,选择合适的固液比、流速、萃取次数与搅拌速度,或联用新型预处理方式都可潜在高效地提升萃取效率与萃取物的活性。

## 4 展望

亚临界流体萃取技术作为新型绿色的萃取分离技术对海洋资源的开发不断在进行,已发现初步运用于水产原料中高活性油脂、蛋白、多糖等营养组分的萃取,克服了传统萃取技术溶剂残留大的主要弊端,适合未来推进开发大规模、连续性的亚临界流体萃取分离设备。但单一的亚临界萃取技术并不能满足某些水产品活性营养组分的产量和功能性维持的需求,需要结合新技术(如酶法、超声波、微波等)优化萃取工艺,保证产物品质,这也将是未来亚临界流体萃取技术研究的新方向;此外水产原料富含水分,亚临界流体萃取水产品营养组分时应注意乳化作用和氧化反应,针对不同水产原材料中营养组分的萃取应研究相关溶剂萃取模型,极大程度开发利用海洋资源。目前,水产品的亚临界萃取技术的探索大部分还处于实验室阶段,未来应规模化放大批量,攻克规模化生产中萃取物易高温分解、易发生品质劣变等技术难点,研究大规模连续化生产设备。

### 参考文献

- [1] 包海蓉, 金素莱曼. 流化冰技术在水产品冷链流通中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2022, 43(5): 338-345.  
BAO H R, JIN S L M. Progress in the application of slurry ice technology in seafood preservation during cold chain logistics[J]. Food Science, 2022, 43(5): 338-345.
- [2] MELGOSA R, TRIGUEROS E, SANZ M T, et al. Supercritical CO<sub>2</sub> and subcritical water technologies for the production of bioactive extracts from sardine (*Sardina pilchardus*) waste[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2020, 164: 104943.
- [3] 魏满琪, 赵丽云, 于冬梅, 等. 国内外老年人膳食模式及影响因素相关研究进展[J]. 中国食物与营养, 2022, 28(2): 58-65.  
WEI X Q, ZHAO L Y, YU D M, et al. Research progress on dietary patterns and influencing factors of the elderly at home and abroad [J]. Food and Nutrition in China, 2022, 28(2): 58-65.
- [4] SUN D, CAO C, LI B, et al. Antarctic krill lipid extracted by subcritical n-butane and comparison with supercritical CO<sub>2</sub> and conventional solvent extraction [J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 94: 1-7.
- [5] 崔益玮, 李诗言, 王珏, 等. 水产加工副产物中磷脂和鱼油的分离及脂质组学研究[J]. 水产学报, 2017, 41(6): 827-835.  
CUI Y W, LI S Y, WANG J, et al. Separation and liposome study of phospholipids and fish oil from by-products of Aquatic processing [J]. Journal of Fisheries of China, 2017, 41(6): 827-835.
- [6] 孙德伟, 谢强, 李进伟, 等. 南极磷虾油亚临界萃取工艺优化及挥发性成分分析[J]. 食品与机械, 2021, 37(10): 144-149.  
SUN D W, XIE Q, LI J W, et al. Optimization of sub-critical extraction of krill oil and the volatile components [J]. Food & Machinery, 2021, 37(10): 144-149.
- [7] 徐梦豪, 梁艳, 姚艳艳, 等. 响应面法优化亚临界萃取冰岛刺参

- 内脏油脂工艺[J]. 食品与机械, 2021, 37(4): 165-170.
- XU M H, LIANG Y, YAO Y Y, et al. Optimization on subcritical extraction of oil from *Cucumaria frondosa* visceral by response surface method[J]. Food & Machinery, 2021, 37(4): 165-170.
- [8] ZHANG J X, WEN C T, ZHANG H H, et al. Recent advances in the extraction of bioactive compounds with subcritical water: A review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 95: 183-195.
- [9] GERENIU C R N, SARAVANA P S, CHUN B. Recovery of carrageenan from Solomon Islands red seaweed using ionic liquid-assisted subcritical water extraction[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 196: 309-317.
- [10] ZHANG T T, XU J, WANG Y M, et al. Health benefits of dietary marine DHA/EPA-enriched glycerophospholipids[J]. Progress in Lipid Research, 2019, 75: 100997.
- [11] DASILVA G, BOLLER M, MEDINA I, et al. Relative levels of dietary EPA and DHA impact gastric oxidation and essential fatty acid uptake[J]. The Journal of Nutritional Biochemistry, 2018, 55: 68-75.
- [12] XIE D, JIN J J, SUN J, et al. Comparison of solvents for extraction of krill oil from krill meal: Lipid yield, phospholipids content, fatty acids composition and minor components[J]. Food Chemistry, 2017, 233: 434-441.
- [13] YIN F W, LIU X Y, FAN X R, et al. Extrusion of Antarctic krill (*Euphausia superba*) meal and its effect on oil extraction [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2015, 50 (3): 633-639.
- [14] LIU Y, RAMAKRISHNAN V V, DAVE D. Lipid class and fatty acid composition of oil extracted from Atlantic salmon by-products under different optimization parameters of enzymatic hydrolysis[J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2020, 30: 101866.
- [15] LIU Y, RAMAKRISHNAN V V, DAVE D. Enzymatic hydrolysis of farmed Atlantic salmon by-products: Investigation of operational parameters on extracted oil yield and quality [J]. Process Biochemistry, 2021, 100: 10-19.
- [16] FELLER R, MATOS Â P, MAZZUTTI S, et al. Polyunsaturated  $\omega$ -3 and  $\omega$ -6 fatty acids, total carotenoids and antioxidant activity of three marine microalgae extracts obtained by supercritical CO<sub>2</sub> and subcritical n-butane[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2018, 133: 437-443.
- [17] MELGOSA R, SANZ M T, BELTRÁN S. Supercritical CO<sub>2</sub> processing of omega-3 polyunsaturated fatty acids: Towards a biorefinery for fish waste valorization [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2021, 169: 105121.
- [18] SUN W, SHI B, XUE C, et al. The comparison of krill oil extracted through ethanol-hexane method and subcritical method[J]. Food Science and Nutrition, 2019, 7(2): 700-710.
- [19] LIU S L, HU W, FANG Y Z, et al. Extraction of oil from wet Antarctic krill (*Euphausia superba*) using a subcritical dimethyl ether method[J]. Rsc Advances, 2019, 9(59): 34 274-34 282.
- [20] 刘坤, 王兰, 薛长湖, 等. 太平洋磷虾油的亚临界 R134a 萃取工艺及脂肪酸成分分析[J]. 食品科学, 2013, 34(14): 96-99.
- LIU K, WANG L, XUE C H, et al. Subcritical R134a extraction of *Euphausia pacifica* oil and analysis of fatty acid composition[J]. Food Science, 2013, 34(14): 96-99.
- [21] FANG Y Z, LIU S L, HU W, et al. Extraction of oil from high-moisture tuna liver by subcritical dimethyl ether: Feasibility and optimization by the response surface method[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2018, 8(5): 2 723-2 732.
- [22] 隋晓, 冯晓梅, 岳荣岩, 等. 亚临界 R134a 脱除鳕鱼贼卵中胆固醇的工艺研究[J]. 核农学报, 2015, 29(6): 1 129-1 134.
- SUI X, FENG X M, YUE R Y, et al. Study on cholesterol removal from squid eggs by subcritical R134a [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2015, 29(6): 1 129-1 134.
- [23] 于刚, 徐伟, 栾东磊, 等. 亚临界 R134a 流体中酶法制备富含多不饱和脂肪酸的磷脂酰丝氨酸[J]. 高技术通讯, 2008, 18(10): 1 075-1 080.
- YU G, XU W, LUAN D L, et al. Preparation of phosphatidylserine rich in polyunsaturated fatty acids by enzymatic method in subcritical R134a fluid[J]. Chinese High Technology Letters, 2008, 18(10): 1 075-1 080.
- [24] MONTEIRO A, PAQUINCHA D, MARTINS F, et al. Liquid by-products from fish canning industry as sustainable sources of  $\omega$ 3 lipids[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 219: 9-17.
- [25] 毛丽芳, 朱新亮, 桑卫国. 亚临界流体萃取马鲛鱼加工下脚料中鱼油的研究[J]. 宁波大学学报(理工版), 2012, 25(4): 10-15.
- MAO L F, ZHU X L, SANG W G. Study on subcritical fluid extraction of fish oil from mackerel processing waste[J]. Natural Science & Engineering Edition, 2012, 25(4): 10-15.
- [26] 余辉, 庄黛娜, 方旭波, 等. 亚临界水中甘油酯型鱼油水解工艺研究[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(5): 70-74.
- YU H, ZHAUNG D N, FANG X B, et al. Study on hydrolysis process of glyceride fish oil in subcritical water[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2014, 29(5): 70-74.
- [27] AMAGLIANI L, OREGAN J, KELLY A L, et al. The composition, extraction, functionality and applications of rice proteins: A review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2017, 64: 1-12.
- [28] FANG Y Z, LIU J H, LI J H, et al. Rapid preparation of protein powder from high-moisture tuna liver: New insight into subcritical dimethyl ether[J]. LWT-food Science and Technology, 2020, 124 (C): 109179.
- [29] AHMED R, CHUN B S. Subcritical water hydrolysis for the production of bioactive peptides from tuna skin collagen[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2018, 141: 88-96.
- [30] AHN M Y, HWANG J S, HAM S A, et al. Subcritical water-hydrolyzed fish collagen ameliorates survival of endotoxemic mice by inhibiting HMGB1 release in a HO-1-dependent manner [J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2017, 93: 923-930.
- [31] RAHMAN W N S A, NORDIN M F M, SYARIFF A H M. Extraction of local fish waste by subcritical water[J]. Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences, 2019, 15(5): 716-719.

- [32] GARCIA-MOSCOSO J L, OBEID W, KUMAR S, et al. Flash hydrolysis of microalgae (*Scenedesmus* sp.) for protein extraction and production of biofuels intermediates[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013, 82: 183-190.
- [33] TRIGUEROS E, SANZ M T, ALONSO-RIÑÑO P, et al. Recovery of the protein fraction with high antioxidant activity from red seaweed industrial solid residue after agar extraction by subcritical water treatment[J]. *J Appl Phycol*, 2021, 33(2): 1 181-1 194.
- [34] ASADUZZAMAN A K M, CHUN B. Recovery of functional materials with thermally stable antioxidative properties in squid muscle hydrolyzates by subcritical water[J]. *J Food Sci Technol*, 2015, 52(2): 793-802.
- [35] ZHU X, ZHU C, ZHAO L, et al. Amino acids production from fish proteins hydrolysis in subcritical water[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008, 16(3): 456-460.
- [36] JEONG Y, PARK J, NKURUNZIZA D, et al. Valorization of blue mussel for the recovery of free amino acids rich products by subcritical water hydrolysis[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2021, 169: 105-135.
- [37] HAO G X, CAO W Q, LI T, et al. Effect of temperature on chemical properties and antioxidant activities of abalone viscera subcritical water extract[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019, 147: 17-23.
- [38] CHAMIKA W A S, HO T C, ROY V C, et al. *In vitro* characterization of bioactive compounds extracted from sea urchin (*Stomopneustes variolaris*) using green and conventional techniques[J]. *Food Chemistry*, 2021, 361: 129866.
- [39] PHUSUNTI N, PHETWAROTAI W, TIRAPANAMPAI C, et al. Subcritical water hydrolysis of microalgal biomass for protein and pyrolytic bio-oil recovery[J]. *Bioenerg Res*, 2017, 10(4): 1 005-1 017.
- [40] POLIKOVSKY M, GILLIS A, STEINBRUCH E, et al. Biorefinery for the co-production of protein, hydrochar and additional co-products from a green seaweed *Ulva* sp. with subcritical water hydrolysis [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 225: 113380.
- [41] FAN X D, HU S F, WANG K, et al. Coupling of ultrasound and subcritical water for peptides production from *Spirulina platensis* [J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2020, 121: 105-112.
- [42] PARK J, JEONG Y, CHUN B. Physiological activities and bioactive compound from laver (*Pyropia yezoensis*) hydrolyzates by using subcritical water hydrolysis [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019, 148: 130-136.
- [43] CORREIA-DA-SILVA M, SOUSA E, PINTO M M, et al. Anticancer and cancer preventive compounds from edible marine organisms[J]. *Seminars in Cancer Biology*, 2017, 46: 55-64.
- [44] ZHAO G H, HOU X L, LI X Y, et al. Metabolomics analysis of alloxan-induced diabetes in mice using UPLC-Q-TOF-MS after *Crassostrea gigas* polysaccharide treatment [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 108: 550-557.
- [45] WU S J, HUANG X L. Preparation and antioxidant activities of oligosaccharides from *Crassostrea gigas*[J]. *Food Chemistry*, 2017, 216: 243-246.
- [46] ZHANG B, LIU Y, WANG H H, et al. Characterization of seaweed polysaccharide-based bilayer films containing essential oils with antibacterial activity[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 150: 111961.
- [47] GETACHEW A T, LEE H J, CHO Y J, et al. Optimization of polysaccharides extraction from Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) using subcritical water: Structural characterization and biological activities[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 121: 852-861.
- [48] PARK J N, SHIN T S, LEE J H, et al. Production of reducing sugars from laminaria japonica by subcritical water hydrolysis[J]. *Apebee Procedia*, 2012, 2: 17-21.
- [49] GOTO M, KANDA H, MACHMUDAH S. Extraction of carotenoids and lipids from algae by supercritical CO<sub>2</sub> and subcritical dimethyl ether[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, 96: 245-251.
- [50] LU J, FENG X M, HAN Y Q, et al. Optimization of subcritical fluid extraction of carotenoids and chlorophyll a from *Laminaria japonica* Aresch by response surface methodology[J]. *J Sci Food Agric*, 2014, 94(1): 139-145.
- [51] 赵利敏, 朱小花, 王荣辉. 亚临界流体萃取龙虾壳虾红素的艺术[J]. *甘肃农业大学学报*, 2018, 53(2): 143-147, 154.
- ZHAO L M, ZHU X H, WANG R H. Subcritical fluid extraction process of lobster shell astaxanthin [J]. *Journal of Gansu Agricultural University*, 2018, 53(2): 143-147, 154.
- [52] 刘平怀, 时杰, 沈世军. 亚临界流体萃取法回收废弃虾蟹壳中虾青素[J]. *精细化工*, 2011, 28(5): 497-500.
- LIU P H, SHI J, SHEN S J. Subcritical fluid extraction of astaxanthin from shrimp and crab shell waste[J]. *Fine Chemicals*, 2011, 28(5): 497-500.
- [53] TAMIYA S, KOOMYART I, KOBAYASHI T, et al. Preparation of liquid and solid seasonings with shrimp-like flavor from isada krill under subcritical water conditions by steam injection[J]. *Japanese Society for Food Science and Technology*, 2016, 22(3): 317-323.
- [54] MEILLISA A, WOO H C, CHUN B S. Production of monosaccharides and bio-active compounds derived from marine polysaccharides using subcritical water hydrolysis [J]. *Food Chemistry*, 2015, 171: 70-77.
- [55] SARAVANA P S, TILAHUN A, GERENEW C, et al. Subcritical water extraction of fucoidan from *Saccharina japonica*: Optimization, characterization and biological studies[J]. *Journal of Applied Phycology*, 2018, 30(1): 579-590.
- [56] ASSDUZZAMAN A, BYUNG-SOO C. Recovery of functional materials with thermally stable antioxidative properties in squid muscle hydrolyzates by subcritical water [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2015, 52(2): 793-802.

(下转第 24 页)



- mechanism underlying metabolic oscillation during continuous very-high-gravity ethanol fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2021, 118(8): 2990-3001.
- [52] HU S, HE C, LI Y, et al. The formation of aroma quality of dark tea during pile-fermentation based on multi-omics[J]. *LWT*, 2021, 147: 111491.
- [53] SONG H S, WHON T W, KIM J, et al. Microbial niches in raw ingredients determine microbial community assembly during kimchi fermentation[J]. *Food Chemistry*, 2020, 318: 126481.
- [54] ZHANG L, BAO Y, CHEN H, et al. Functional microbiota for polypeptide degradation during hypertonic moromi-fermentation of Pixian broad bean paste[J]. *Foods*, 2020, 9(7): 930.
- [55] TAYLOR B C, LEJZEROWICZ F, POIREL M, et al. Consumption of fermented foods is associated with systematic differences in the gut microbiome and metabolome [J]. *Msystems*, 2020, 5(2): e00901.
- [56] WU Y, CHEN Z, CHIBA H, et al. Plasmalogen fingerprint alteration and content reduction in beef during boiling, roasting, and frying[J]. *Food Chemistry*, 2020, 322: 126764.
- [57] AFZAA L, M, SAEED A, HUSSAIN M, et al. Proteomics as a promising biomarker in food authentication, quality and safety: A review[J]. *Food Science & Nutrition*, 2022, 10(7): 2333-2346.
- [58] QIN C C, LIU L, WANG Y, et al. Advancement of omics techniques for chemical profile analysis and authentication of milk [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2022, 127: 114-128.
- [59] KUMAR P, RANI A, SINGH S, et al. Recent advances on DNA and omics-based technology in food testing and authentication: A review[J]. *Journal of Food Safety*, 2022, 42(4): e12986.
- [60] BONG Y S, SONG B Y, GAUTAM M K, et al. Discrimination of the geographic origin of cabbages[J]. *Food Control*, 2013, 30(2): 626-630.
- [61] 任惠敏, 张博, 邓娜, 等. 预制湘菜主要潜在危害物及减控技术研究进展[J]. *长沙理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 19(4): 118-130.
- REN H M, ZHANG B, DENG N, et al. Research progress on main potential hazards and reduction and control technology of Hunan-flavored prepared dishes [J]. *Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science)*, 2022, 19(4): 118-130.
- [62] ZHAO X, CHEN L, WU J, et al. Elucidating antimicrobial mechanism of nisin and grape seed extract against *Listeria monocytogenes* in broth and on shrimp through NMR-based metabolomics approach [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2020, 319: 108494.
- [63] MAN L, KLARE W P, DALE A L, et al. Integrated mass spectrometry-based multi-omics for elucidating mechanisms of bacterial virulence[J]. *Biochemical Society Transactions*, 2021, 49(5): 1905-1926.
- [64] GAO Y, YE Q, BAO X, et al. Transcriptomic and proteomic profiling reveals the intestinal immunotoxicity induced by aflatoxin M<sub>1</sub> and ochratoxin A[J]. *Toxicon*, 2020, 180: 49-61.
- [65] LIU Q, CHEN L, LASERNA A K C, et al. Synergistic action of electrolyzed water and mild heat for enhanced microbial inactivation of *Escherichia coli* O157: H7 revealed by metabolomics analysis[J]. *Food Control*, 2020, 110: 107026.
- [66] MARZANO V, TILOCCA B, FIOCCHI A G, et al. Perusal of food allergens analysis by mass spectrometry-based proteomics [J]. *Journal of Proteomics*, 2020, 215: 103636.
- [67] IRIZAR H, KANCHAN K, MATHIAS R A, et al. Advancing food allergy through omics sciences [J]. *The Journal of Allergy and Clinical Immunology: In Practice*, 2021, 9(1): 119-129.
- [68] HARDY L C, SMEEKENS J M, KULIS M D. Biomarkers in food allergy immunotherapy[J]. *Current Allergy and Asthma Reports*, 2019, 19(12): 61.
- [69] CRESTANI E, HARB H, CHARBONNIER L M, et al. Untargeted metabolomic profiling identifies disease-specific signatures in food allergy and asthma [J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2020, 145(3): 897-906.
- [70] DHONDALAY G K, RAELE E, ACHARYA S, et al. Food allergy and omics[J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2018, 141(1): 20-29.
- [71] D'AURIA E, VENTER C. Precision medicine in cow's milk allergy[J]. *Current Opinion in Allergy and Clinical Immunology*, 2020, 20(3): 233-241.
- Biochemical Engineering Journal, 2020, 153: 107403.
- [60] 朱凯祺, 蔡小媛, 丘苑新. 亚临界流体萃取技术提取柚皮精油的工艺优化[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(19): 6656-6660.
- ZHU K Q, CAI X Y, QIU Y X. Optimization of the extracting process conditions of pomelo peel oil by subcritical fluid extraction[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2019, 10(19): 6656-6660.
- [61] AWALUDDIN S A, THIRUVENKADAM S, IZHAR S, et al. Subcritical water technology for enhanced extraction of biochemical compounds from *Chlorella vulgaris* [J]. *BioMed Research International*, 2016, 2016: 5816974.

(上接第 8 页)

- [57] HORIE A, KOBAYASHI T, ADACHI S J. Seasoning production from the residual waste solution of isada krill processing by its treatment under subcritical water conditions[J]. *Japan Journal of Food Engineering*, 2018, 19(2): 113-118.
- [58] KOOMYART I, NAGAMIZU H, KHUWIJITJARU P, et al. Astaxanthin stability and color change of krill during subcritical water treatment[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2017, 54(10): 3065-3072.
- [59] ASLANBAY GULER B, DENIZ I, DEMIREL Z, et al. A novel subcritical fucoxanthin extraction with a biorefinery approach[J].