

# 超临界流体技术在鱼油加工中的应用研究进展

干森钰<sup>1</sup>, 田方<sup>2,3</sup>, 曹爱玲<sup>4</sup>, 邢家溧<sup>5</sup>, 胡晓林<sup>6</sup>, 王晓娜<sup>7</sup>, 徐咏菁<sup>2</sup>, 蔡路昀<sup>1</sup>

(1. 浙江大学宁波科创中心, 生物系统工程与食品科学学院, 浙江宁波 315000; 2. 浙江海洋大学食品与药学院, 浙江舟山 316022; 3. 浙江省海产品健康危害因素关键技术研究重点实验室, 浙江舟山 316022; 4. 杭州海关丝类检测中心, 杭州 310012; 5. 宁波市产品食品质量检验研究院, 浙江宁波 315048; 6. 龚老汉控股集团有限公司, 杭州 310000; 7. 宁波宏纬食品有限公司, 浙江宁波 315193)

**摘要:**旨在为鱼油产业的绿色可持续发展提供参考, 系统介绍了超临界流体 (SCF) 技术在鱼油提取、鱼油中二十碳五烯酸 (EPA) 和二十二碳六烯酸 (DHA) 富集、鱼油结构改性及微胶囊化中的应用, 并对 SCF 技术在鱼油加工中的发展方向进行展望。鱼油的 SCF 提取在较低温度和惰性环境中完成, 能够有效防止脂质氧化, 最大限度保持其天然生物活性。SCF 技术可以去除鱼油中的异味、短链脂肪酸等, 进一步富集 EPA、DHA 等  $\omega-3$  多不饱和脂肪酸, 大大提高产品的附加值, SCF 还可作为鱼油酶促结构改性的溶剂介质, 显著提高产品中 EPA 和 DHA 的含量。利用 SCF 技术生产鱼油微胶囊能够减少有机溶剂的使用, 产品质量较好。综上, 开发基于 SCF 技术的集鱼油提取、富集、微胶囊化为一体的连续化工艺, 将成为未来研究方向之一。

**关键词:**超临界流体; 鱼油; 提取; 多不饱和脂肪酸; 微胶囊化

中图分类号: TS254.9; TS225.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2024)09-0016-07

## Research progress on the application of supercritical fluid technology in fish oil processing

GAN Miaoyu<sup>1</sup>, TIAN Fang<sup>2,3</sup>, CAO Ailing<sup>4</sup>, XING Jiali<sup>5</sup>, HU Xiaolin<sup>6</sup>,  
WANG Xiaona<sup>7</sup>, XU Yongjing<sup>2</sup>, CAI Luyun<sup>1</sup>

(1. College of Biosystems Engineering and Food Science, Ningbo Innovation Center, Zhejiang University, Ningbo 315000, Zhejiang, China; 2. College of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, Zhejiang, China; 3. Key Laboratory of Health Risk for Seafood of Zhejiang Province, Zhoushan 316022, Zhejiang, China; 4. Silk Inspection Center of Hangzhou Customs, Hangzhou 310012, China; 5. Ningbo Academy of Product and Food Quality Inspection, Ningbo 315048, Zhejiang, China; 6. Gonglaohan Holding Group Co., Ltd., Hangzhou 310000, China; 7. Ningbo Hongwei Food Co., Ltd., Ningbo 315193, Zhejiang, China)

**Abstract:** Aiming to provide a reference for the green and sustainable development of the fish oil industry, the application of supercritical fluid (SCF) technology in extraction, enrichment of eicosapentaenoic acid (EPA) and docosahexaenoic acid (DHA), structural modification and

microencapsulation of fish oil were systematically introduced. The evolving landscape of SCF technology in fish oil processing was prospected. The SCF extraction of fish oil is completed at a lower temperature and inert environment, which can effectively prevent lipid oxidation and maximize its natural bioactivities. The fishy smell and short-chain fatty acid in fish oil can be removed by SCF technology, while EPA, DHA,

收稿日期: 2023-05-24; 修回日期: 2024-07-15

基金项目: 宁波市公益类科技项目 (2022S148, 2023S235); 宁波市重点研发计划 (2024Z277); 国家重点研发计划 (2018YFD0901106); 温州市重大科技项目 (ZN2021002); 宁波市 3315 系列计划 (2020B-34-G)

作者简介: 干森钰 (2000), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品工程 (E-mail) ganmy2021@163.com。

通信作者: 田方, 讲师 (E-mail) tianfang@zjou.edu.cn; 蔡路昀, 教授 (E-mail) cailuyun@zju.edu.cn。

and other  $\omega-3$  polyunsaturated fatty acids can be further enriched, so the additional value of the product is greatly increased. SCF can also serve as a solvent medium for enzymatic structural modification of fish oil to significantly improve the content of EPA and DHA in the product. The production of fish oil microcapsules produced by SCF technology can reduce the use of organic solvents and the quality of product is better. In conclusion, the development of continuous process based on fish oil extraction, enrichment and microencapsulation with SCF technology will become one of the future research directions.

**Key words:** supercritical fluid; fish oil; extraction; polyunsaturated fatty acid; microencapsulation

鱼油是从鱼类及其加工副产物中提取的脂质成分,也是自然界中二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA)等 $\omega-3$ 多不饱和脂肪酸(PUFA)的主要来源之一<sup>[1]</sup>。EPA和DHA能够促进婴儿大脑和视网膜发育,对心脑血管疾病、神经系统疾病、癌症等多种疾病具有预防和治疗作用<sup>[2-3]</sup>。尽管EPA和DHA在营养食品领域得到了广泛关注,但我国人均EPA和DHA摄入量远低于推荐量(EPA和DHA总量为140~600 mg/d),尤其是孕妇和哺乳期妇女<sup>[4-5]</sup>。因此,提取鱼油并富集EPA和DHA作为膳食补充剂对满足特殊人群营养需求至关重要。

鱼油的提取方法有蒸煮法、溶剂提取法、微波/超声辅助提取法、酶解法等,但这些传统的提取方法存在鱼油提取率低、质量差、工艺复杂、不环保等问题<sup>[6-7]</sup>。为了提高生产效率和产品质量,并最大限度地减少有机溶剂和能耗对环境的负面影响,有必要在鱼油加工的全过程中采用新型绿色技术<sup>[8]</sup>。超临界流体(SCF)技术是一种结合了萃取和分离特点的绿色方法,适用于在低温、高压、厌氧条件下提取和分离脂质<sup>[9]</sup>,具有选择性强、提取时间短、条件温和、无毒性、环境友好等优点<sup>[10-11]</sup>,在鱼油提取中具有良好的发展前景。

为了满足消费者对高EPA和DHA含量的需求,可以对其进行富集<sup>[12]</sup>。低温结晶法、分子蒸馏法、尿素包合法、银离子络合法、脂肪酶法等传统富集方法大多难以获得高纯度的EPA和DHA,并且有机溶剂和高温等因素会影响鱼油品质。相比之下,SCF技术在富集鱼油中的EPA和DHA时,不仅分离效率高、无溶剂残留,还能去除鱼油异味、降低其酸值,从而获得富含EPA和DHA的高品质鱼油<sup>[2,13]</sup>。此外,考虑到鱼油中的 $\omega-3$  PUFA在光照、氧气和高温条件下的不稳定性,不仅要严格控制鱼油的加工处理条件,还可通过微胶囊化来提高产品的稳定性<sup>[14]</sup>。喷雾干燥、冷冻干燥和电流体动力

学技术是鱼油微胶囊化最常用的方法<sup>[15]</sup>。传统的微胶囊化技术通常难以精确控制颗粒的粒径分布,并且存在高温降解、有毒溶剂残留等问题<sup>[16]</sup>。例如,喷雾干燥法操作简单、成本低、干燥时间短,但高温容易导致鱼油劣变,微胶囊表面残留的鱼油也容易发生氧化<sup>[17]</sup>。冷冻干燥和电流体动力学技术能够在一定程度上解决这一问题,可提高产品包埋率、减少 $\omega-3$  PUFA的氧化降解,但其受到成本和产量的限制<sup>[18-19]</sup>。与传统微胶囊化方法不同,SCF技术由于在低温和惰性气氛下生产鱼油微胶囊,能够减少有机溶剂的使用、避免脂质氧化、精确控制产品粒径,是传统微胶囊化技术的替代方案<sup>[15]</sup>。然而,目前缺乏SCF技术在鱼油加工中应用的系统综述。因此,本文阐述了SCF技术在鱼油提取、EPA和DHA富集、鱼油结构改性等工艺中的应用,并结合实例分析了SCF技术在鱼油微胶囊化方面的潜力,以期为提高鱼类原材料和加工副产物的附加值提供理论依据及推动鱼油加工产业的发展。

## 1 SCF技术在鱼油提取中的应用

与传统鱼油提取方法相比,SCF能有效防止脂质氧化,降低重金属等有害杂质含量,保留脂溶性维生素等功能性物质,高效获得富含 $\omega-3$  PUFA的优质鱼油而不会造成环境污染,是一种对环境友好的绿色技术<sup>[20-21]</sup>。Hao等<sup>[22]</sup>评估了不同提取方法对鲟鱼油成分和贮藏期稳定性的影响,结果表明,超临界CO<sub>2</sub>萃取的鱼油颜色和氧化稳定性最优,鱼油回收率(97%)显著高于酶解法(83%)和蒸煮法(53%),并含有较多的不饱和脂肪酸和较少的饱和脂肪酸。Hajeb等<sup>[23]</sup>比较了SCF提取、索氏提取法、酶解法和蒸煮法对鱼油中有毒元素的影响,结果表明,在提取温度60℃、压力35 MPa的条件下,SCF提取的鱼油中汞、镉、铅含量分别降低了85%、97%、100%,而其他方法提取的鱼油中重金属含量远高于限值(0.1 μg/g)。Kawashima等<sup>[24]</sup>利用SCF提取(提取温度70℃、压力30 MPa)和活性炭吸附

使鱼油中多氯二苯并二噁英、多氯二苯并呋喃及二噁英类多氯联苯等污染物的总浓度和毒性当量分别降低了94%和93%。

在 SCF 提取鱼油的过程中,提取率先受鱼油在超临界 CO<sub>2</sub> 中溶解度的控制而线性增大,随后受内部扩散控制逐渐达到平衡<sup>[25]</sup>。原料的固有特性(水分含量、粒度)和提取条件(温度、压力、CO<sub>2</sub> 流量、提取时间、共溶剂)都会改变鱼油在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解能力,从而影响提取率<sup>[26]</sup>。例如:Dunford 等<sup>[27]</sup> 将鲑鱼肌肉的水分含量从64%降低到26%时,鱼油提取率增大了4倍;Kang 等<sup>[28]</sup> 采用超临界 CO<sub>2</sub> 从金枪鱼内脏中提取脂质,研究发现,在提取温度35℃、压力12.4 MPa、提取时间60 min 的条件下,当原料粒径从1 mm 减小至0.25 mm 时,鱼油提取率从66%提高至96%。Kuvendziev<sup>[29]</sup>、Adeoti<sup>[30]</sup> 等分别建立了鱼油的 SCF 提取神经网络模型和提取过程中的传质模型,结果表明,压力、CO<sub>2</sub> 流速和提取时间与提取率呈正相关,且压力的影响最为显著。Semenoglou 等<sup>[31]</sup> 采用 SCF 技术在相对温和的提取条件下(提取温度40℃、压力35 MPa)可以从北极鲑鱼(*Salvelinus alpinus*)中提取虾青素含量较高的鱼油,在高温高压条件下(提取温度80℃、压力45 MPa),虽然鱼油提取率有所提高,但其抗氧化活性显著降低。由于 SCF 提取的鱼油不需要后期的化学精炼,其对原料的新鲜度和酸值有较高要求,且加工成本高,主要适用于高品质鱼油的提取。此外,SCF 提取的应用对象仅限于干生物质中的非极性脂质,需要消耗大量时间和能源对样品进行冷冻干燥前处理<sup>[6]</sup>。因此,在鱼油提取过程中,应充分考虑原料的水分含量、粒度和提取条件对传质和提取效率的影响,从而进一步提高该技术在鱼油工业化加工中应用的可能性。同时,还应积极寻求更加温和的提取条件,以降低原料水分含量对 SCF 提取的干扰和极端条件对设备的损耗。

## 2 SCF 技术在鱼油 EPA、DHA 富集中的应用

尽管鱼油精炼后在纯度和感官方面能够达到食用标准,但仍需进一步富集其中的  $\omega$ -3 PUFA,从而提高鱼油中 EPA 和 DHA 的含量和产品的附加值<sup>[4]</sup>。研究发现,SCF 提取可以完全去除粗鱼油中醛类、胺类、酮类等影响风味的物质,并降低鱼油酸值<sup>[32]</sup>。且在萃取过程中,短链脂肪酸优先溶解于超临界 CO<sub>2</sub> 并随之向上流动(逆流),富含长链脂肪酸的液体混合物留在底部,从而达到富集 EPA 和 DHA 的目的<sup>[33]</sup>。Jachmanián 等<sup>[34]</sup> 采用超临界 CO<sub>2</sub> 对鳕

鱼肝油 DHA 乙酯进行富集,在优化条件下(提取温度40℃、压力8.63 MPa),鳕鱼肝油 DHA 乙酯的含量可以从17.5%提高至55%。刘伟民等<sup>[35]</sup> 在压力12.5 MPa、温度40~85℃、CO<sub>2</sub> 流量5 L/min 的条件下,利用超临界 CO<sub>2</sub> 富集鱼油中的 EPA 和 DHA,其总含量达83%,回收率达84%。Fiori 等<sup>[33]</sup> 按照工业规模生产条件,对 SCF 分馏富集鳕鱼油中  $\omega$ -3 PUFA 进行工艺设计、建模,并分析了经济可行性,使用 Aspen Plus<sup>TM</sup> 软件对富集过程建模来预测鳕鱼油的  $\omega$ -3 PUFA 含量,评估了进料比、回流比、温度和压力对鱼油产率、回收率和质量的影响。结果表明,大生产量工厂更具优势,通过模型优化可以显著降低工艺成本。

为了获得高纯度的 EPA、DHA 产品,可以利用 SCF 色谱技术直接以超临界 CO<sub>2</sub> 作为流动相进行鱼油中 EPA 和 DHA 的分离纯化<sup>[14]</sup>。SCF 色谱兼具液相色谱和气相色谱的优点,能快速处理高沸点、低挥发性样品。朱靖博等<sup>[36]</sup> 结合 SCF 提取和 SCF 色谱技术,在温度40℃、压力14 MPa、CO<sub>2</sub> 流量100 mL/min 的条件下,使用硅胶柱(色谱分离温度40℃、分离压力14 MPa)将鱼油中乙酯型 EPA 和 DHA 的总质量分数由30%提高到87%。Montañés 等<sup>[37]</sup> 设计了半制备 SCF 色谱设备用于鱼油中 EPA 和 DHA 的分离纯化,在不使用共溶剂的情况下,分离出 EPA 含量为100%、DHA 含量为79%(固定相 Greensep<sup>TM</sup> Silica, CO<sub>2</sub> 流速10 mL/min)的产品,以及 EPA 含量为93.8%、DHA 含量为83.3%(固定相 GreenSep<sup>TM</sup> PFP, CO<sub>2</sub> 流速15 mL/min)的产品。谭慧君<sup>[38]</sup> 将超临界 CO<sub>2</sub> 精馏技术与柱层析技术相结合富集鱼油脂肪酸乙酯中 DHA,以克服超临界 CO<sub>2</sub> 色谱法单次进样量少、产量低等问题,在优化条件下,得到的产品中乙酯型 DHA 含量为92.02%,收率为10.6%。

SCF 技术不但适用于鱼油的粗提,还可以去除鱼油的异味,并进一步富集 EPA、DHA 等  $\omega$ -3 PUFA,从而大大提高产品的附加值,SCF 技术还能够与色谱技术联用,实现鱼油的富集。

## 3 SCF 在鱼油结构改性中的应用

化学或酶促酯交换能够改变脂肪酸在甘油骨架中的组成和位置,从而改善脂质的营养和功能特性<sup>[39]</sup>。超临界 CO<sub>2</sub> 的高扩散率、低黏度和表面张力能够加速酶促反应过程中的传质,强化鱼油的选择性酯化<sup>[40-41]</sup>,可作为酶促反应的溶剂介质。Dovale - Rosabal 等<sup>[42]</sup> 以超临界 CO<sub>2</sub> 为溶剂,使用来自南极

假丝酵母(*Candida antarctica*)的固定化脂肪酶催化改性精制鲑鱼油,提高了精制鲑鱼油中 sn-2 位 EPA/DHA 的含量。

合成 PUFA 单酰基甘油酯是提高脂质生物利用度的另一策略<sup>[43]</sup>。Villa 等<sup>[44]</sup>将鱼油与缩酮通过酶促酯交换制备脂肪酸缩酮酯后,在超临界 CO<sub>2</sub> 中经固体酸沸石催化水解得到  $\omega$ -3 单酰基甘油酯。Melgosa 等<sup>[45]</sup>利用超临界 CO<sub>2</sub> 辅助来自南极假丝酵母的 Lipozyme 435 催化鱼油的乙醇解反应,最终获得脂肪酸乙酯含量 99.46% 的提取物和单酰基甘油酯含量 82.25% 的萃余液(其中 EPA + DHA 含量为 37.6%)。磷脂形式的 EPA/DHA 兼具磷脂和  $\omega$ -3 PUFA 的生理活性,在生物利用度、营养功能和氧化稳定性等方面更具优势<sup>[46]</sup>。Xi 等<sup>[47]</sup>在磷脂酶 A<sub>1</sub> 的作用下,使游离 DHA 结合到南极磷虾来源的磷脂酰胆碱(PC)sn-2 位上,生产富含 DHA 的 PC(DHA-PC),该课题组又以 DHA-PC 为原料,在超临界 CO<sub>2</sub> 体系中,再通过磷脂酶 D 改性可得到富含 DHA 的磷脂酰丝氨酸,得率达 89.73%<sup>[48]</sup>。李珍珍等<sup>[49]</sup>以磷脂酶 A<sub>2</sub> 为催化剂,在超临界 CO<sub>2</sub> 体系中采用与 Xi 等<sup>[47]</sup>类似的方法制备 DHA 含量为 6.23% 的 DHA-PC。SCF 作为酶促反应的溶剂介质,可显著提高 sn-2 位 EPA/DHA、 $\omega$ -3 PUFA 单酰基甘油酯和磷脂型 EPA/DHA 的合成效率,从而增强  $\omega$ -3 PUFA 的吸收,丰富其生理功能。但超临界 CO<sub>2</sub> 在磷脂型 EPA/DHA 制备中应用较少,SCF 技术在 EPA/DHA 与功能性成分结合中的应用潜力还有待发掘。

#### 4 SCF 技术在鱼油微胶囊化中的应用

##### 4.1 超临界溶液快速膨胀法(RESS)

RESS 是一种以 SCF 作为溶剂的典型技术。在该过程中,溶质溶解于 SCF 中并膨胀,经微细喷嘴的过程中发生压力与温度的骤降,从而形成过饱和溶液析出微粒<sup>[50]</sup>。Yang 等<sup>[51]</sup>使用超临界 CO<sub>2</sub> 膨胀完全氢化大豆油与鱼油的混合物,通过喷雾一步制备了中空固体脂质微粒,其包埋率高达 97.5%,且鱼油的氧化稳定性显著提高。RESS 不需要乳化剂或有机溶剂来溶解鱼油,提高了传统固体脂质颗粒的负载率,是一种过程简单的绿色方法。为了解决颗粒在 RESS 制备鱼油微胶囊过程中容易团聚的问题,可将溶有溶质的 SCF 膨胀到另一种液体溶剂中,即超临界溶液快速膨胀至液体溶剂技术(RESOLV),但该技术尚未应用于鱼油的微胶囊化中<sup>[52]</sup>。

##### 4.2 超临界流体浸渍过程法(SSI)

SSI 是一种利用超临界 CO<sub>2</sub> 为溶剂的扩散介质,首先将溶质溶解于超临界 CO<sub>2</sub> 中,随后 CO<sub>2</sub> 分子扩散至聚合物基质中使其发生溶胀,让溶质得以更均匀地扩散于基质中<sup>[50]</sup>的方法。Selmer 等<sup>[53]</sup>利用超临界 CO<sub>2</sub> 干燥法制备了蛋白质气凝胶微粒,随后采用 SSI 使气凝胶微粒充分负载鱼油。结果表明,由乳清分离蛋白、酪蛋白酸钠和蛋清蛋白制备的气凝胶粒径在 32.7~66.6  $\mu\text{m}$  之间,1 g 气凝胶能够负载 0.74 g 鱼油,负载后的气凝胶颗粒仍能保持自由流动特性,在 12 周的贮存期内没有发生泄漏,显著减少了  $\omega$ -3 PUFA 的氧化。SSI 中可以通过调节 SCF 的温度、压力、浸渍时间来控制负载量和释放速率<sup>[54]</sup>。

##### 4.3 超临界流体抗溶剂法(SAS)

SAS 是一种利用 CO<sub>2</sub> 的抗溶剂效应,使溶有溶质的有机溶剂的溶解能力快速下降,使溶质快速过饱和状态,从而析出为固体微粒的方法<sup>[55]</sup>。Karim 等<sup>[56]</sup>以羟丙基甲基纤维素(HPMC)为壁材,优化了 SAS 制备鱼油微胶囊过程中温度、压力和进料速率,优化的最佳条件为温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 、压力 15 MPa 和进料速率 1.36 mL/min,在此条件下,获得了粒径为 58.35  $\mu\text{m}$  的均匀球形颗粒。将超临界 CO<sub>2</sub> 与乳液混合的超临界流体乳液萃取(SFEE)技术是 SAS 的一种优化,该方法可以改善颗粒聚集的问题并减小粒径<sup>[57]</sup>。Prieto 等<sup>[17]</sup>使用吐温 80 作为表面活性剂、聚己内酯作为壁材、丙酮作为有机溶剂,使用 SFEE 技术代替了传统的溶剂蒸发技术制备鱼油微胶囊。结果表明,虽然 SFEE 技术所获的鱼油微胶囊包埋率(43.1%)与溶剂蒸发法相似,但是该技术能将微胶囊粒径精确控制在 100 nm 以内。相比于 RESS,SAS 和 SFEE 可以处理难溶于超临界 CO<sub>2</sub> 的大分子物质,但是存在有机溶剂残留的问题<sup>[58]</sup>。

##### 4.4 超临界流体过饱和溶液过程法(PGSS)

PGSS 是将 SCF 作为溶剂注入熔融态混合物中形成饱和溶液,再经减压除去溶剂形成微粒<sup>[50]</sup>。Lee 等<sup>[59]</sup>以聚乙二醇为壁材,利用 PGSS 制备了富含角鲨烯的鱼油固体脂质颗粒,显著增强了鱼油的抗氧化活性。PGSS CO<sub>2</sub> 消耗量远小于 RESS,并且不存在 SAS 的有机溶剂残留问题,具有连续化生产的优势,但不适用于热敏性和熔点较高的物质<sup>[60]</sup>。

#### 5 展望

随着生活水平及认知水平的逐步提高,EPA 和 DHA 的功能特性也得到了广泛的关注与认可,全球

对富含  $\omega-3$  PUFA 优质鱼油的需求正在迅速增长。绿色安全的 SCF 技术可应用于鱼油提取、富集、改性和微胶囊化等不同加工阶段。目前 SCF 技术已经应用于工业规模的鱼油提取,但仍需进一步优化工艺、提高 CO<sub>2</sub> 的回收率,从而降低生产成本、提高产品质量。与提取和富集相比,SCF 技术在鱼油的微胶囊化方面尚未得到广泛的研究。未来,应积极探索以 SCF 为基础的复合工艺,实现高纯度、大批量的 EPA 和 DHA 快速生产。同时开发基于 SCF 技术集鱼油提取、富集与微胶囊化为一体的连续化工艺将成为未来的研究方向之一。

#### 参考文献:

- [1] 郑振霄,戴志远,沈清,等. 酶法富集 DHA、EPA 的研究进展及产业化展望[J]. 中国食品学报, 2019, 19(4): 301-309.
- [2] XUE Z, YU Y, YU W, et al. Development prospect and preparation technology of edible oil from microalgae [J/OL]. Front Mar Sci, 2020, 7: 402 [2023-05-24]. <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.00402>.
- [3] MANE S, KUMARI P, SINGH A, et al. Amelioration for oxidative stability and bioavailability of  $n-3$  PUFA enriched microalgae oil: An overview [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2024, 64(9): 2579-2600.
- [4] BARRERA C, VALENZUELA R, CHAMORRO R, et al. The impact of maternal diet during pregnancy and lactation on the fatty acid composition of erythrocytes and breast milk of Chilean women[J/OL]. Nutrients, 2018, 10(7): E839 [2023-05-24]. <https://doi.org/10.3390/nu10070839>.
- [5] MARSOL-VALL A, AITTA E, GUO Z, et al. Green technologies for production of oils rich in  $n-3$  polyunsaturated fatty acids from aquatic sources [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2022, 62(11): 2942-2962.
- [6] ADEOTI I A, HAWBOLDT K. A review of lipid extraction from fish processing by-product for use as a biofuel [J]. Biomass Bioenergy, 2014, 63: 330-340.
- [7] 陈彦婕,唐嘉诚,宫萱,等. 鱼油提取、多不饱和脂肪酸富集及 EPA 和 DHA 的应用研究进展[J]. 食品与机械, 2021, 37(11): 205-210, 220.
- [8] CHEMAT F, VIAN M A, CRAVOTTO G. Green extraction of natural products: Concept and principles [J]. Int J Mol Sci, 2012, 13(7): 8615-8627.
- [9] DA SILVA V B, IGANSI A V, DA SILVA P P, et al. Oil extraction from catfish (*Netuma barba*) waste through the supercritical fluid [J]. Int J Food Sci Tech, 2023, 58(7): 4036-4042.
- [10] DASILVA R P F F, ROCHA-SANTOS T A P, DUARTE A C. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds [J]. Trac Trends Anal Chem, 2016, 76: 40-51.
- [11] YEN H W, YANG S C, CHEN C H, et al. Supercritical fluid extraction of valuable compounds from microalgal biomass [J]. Bioresour Technol, 2015, 184: 291-296.
- [12] 郑飞洋,戴志远,崔益玮. 海洋生物中  $\omega-3$  多不饱和脂肪酸研究进展 [J]. 中国食品学报, 2022, 22(7): 345-359.
- [13] BARTA D G, COMAN V, VODNAR D C. Microalgae as sources of  $\omega-3$  polyunsaturated fatty acids; Biotechnological aspects [J/OL]. Algal Res, 2021, 58: 102410 [2023-05-24]. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2021.102410>.
- [14] LI X, LIU J, CHEN G, et al. Extraction and purification of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid from microalgae: A critical review [J/OL]. Algal Res, 2019, 43: 101619 [2023-05-24]. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101619>.
- [15] KHOSHNOUDI-NIA S, FORGHANI Z, JAFARI S M. A systematic review and meta-analysis of fish oil encapsulation within different micro/nanocarriers [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2022, 62(8): 2061-2082.
- [16] ALFIO V G, MANZO C, MICILLO R. From fish waste to value: An overview of the sustainable recovery of  $\omega-3$  for food supplements [J/OL]. Molecules, 2021, 26(4): 1002 [2023-05-24]. <https://doi.org/10.3390/molecules26041002>.
- [17] PRIETO C, CALVO L. The encapsulation of low viscosity  $\omega-3$  rich fish oil in polycaprolactone by supercritical fluid extraction of emulsions [J]. J Supercrit Fluids, 2017, 128: 227-234.
- [18] KAUSHIK P, DOWLING K, BARROW C J, et al. Microencapsulation of  $\omega-3$  fatty acids: A review of microencapsulation and characterization methods [J]. J Funct Foods, 2015, 19: 868-881.
- [19] BUSOLO M A, TORRES-GINER S, PRIETO C, et al. Electro spraying assisted by pressurized gas as an innovative high-throughput process for the microencapsulation and stabilization of docosahexaenoic acid-enriched fish oil in zein prolamine [J]. Innov Food Sci Emerg Technol, 2019, 51: 12-19.
- [20] RUBIO-RODRÍGUEZ N, DE DIEGO S M, BELTRÁN S, et al. Supercritical fluid extraction of fish oil from fish by-products: A comparison with other extraction methods [J]. J Food Eng, 2012, 109(2): 238-248.
- [21] PARK J S, ROY V C, KIM S Y, et al. Extraction of edible oils and amino acids from eel by-products using clean compressed solvents: An approach of complete valorization [J/OL]. Food Chem, 2022, 388: 132949 [2023-05-24]. <https://doi.org/10.1016/j>

- foodchem. 2022. 132949.
- [22] HAO S, WEI Y, LI L, et al. The effects of different extraction methods on composition and storage stability of sturgeon oil[J]. Food Chem, 2015, 173: 274 – 282.
- [23] HAJEB P, SELAMAT J, AFSAH – HEJRI L, et al. Effect of supercritical fluid extraction on the reduction of toxic elements in fish oil compared with other extraction methods[J]. J Food Prot, 2015, 78(1): 172 – 179.
- [24] KAWASHIMA A, WATANABE S, IWAKIRI R, et al. Removal of dioxins and dioxin – like PCBs from fish oil by countercurrent supercritical CO<sub>2</sub> extraction and activated carbon treatment [J]. Chemosphere, 2009, 75 (6): 788 – 794.
- [25] BUCIO S L, SANZ M T, BELTRÁN S, et al. Study of the influence of process parameters on liquid and supercritical CO<sub>2</sub> extraction of oil from rendered materials: Fish meal and oil characterization[J]. J Supercrit Fluids, 2016, 107: 270 – 277.
- [26] RUBIO – RODRÍGUEZ N, DE DIEGO S M, BELTRÁN S, et al. Supercritical fluid extraction of the *omega* – 3 rich oil contained in Hake (*Merluccius capensis* – *Merluccius paradoxus*) by – products: Study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality [J]. J Supercrit Fluids, 2008, 47 (2): 215 – 226.
- [27] DUNFORD N T, TEMELLI F, LEBLANC E. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of oil and residual proteins from Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) as affected by moisture content [J]. J Food Sci, 1997, 62 (2): 289 – 294.
- [28] KANG K Y, AHN D H, JUNGS M, et al. Separation of protein and fatty acids from tuna viscera using supercritical carbon dioxide [J]. Biotechnol Bioprocess Eng, 2005, 10(4): 315 – 321.
- [29] KUVENDZIEV S, LISICHOV K, ZEKOVIC Z, et al. Artificial neural network modelling of supercritical fluid CO<sub>2</sub> extraction of polyunsaturated fatty acids from common carp (*Cyprinus carpio* L.) viscera [J]. J Supercrit Fluids, 2014, 92: 242 – 248.
- [30] ADEOTI I A, HAWBOLDT K. Experimental and mass transfer modelling of oil extraction from salmon processing waste using SC – CO<sub>2</sub> [J]. J Supercrit Fluids, 2015, 104: 160 – 170.
- [31] SEMENOGLU I, ELIASSON L, UDDSTÅL R, et al. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of oil from Arctic charr side streams from filleting processing[J/OL]. Innov Food Sci Emerg Technol, 2021, 71: 102712 [2023 – 05 – 24]. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2021.102712>.
- [32] 王亚男, 季晓敏, 黄健, 等. CO<sub>2</sub>超临界萃取技术对金枪鱼油挥发性成分的分析[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(6): 74 – 78, 100.
- [33] FIORI L, MANFRINI M, CASTELLO D. Supercritical CO<sub>2</sub> fractionation of *omega* – 3 lipids from fish by – products: Plant and process design, modeling, economic feasibility[J]. Food Bioprod Process, 2014, 92 (2): 120 – 132.
- [34] JACHMANIÁN I, MARGENAT L, TORRES A I, et al. Selectivity of supercritical CO<sub>2</sub> in the fractionation of Hake liver oil ethyl esters[J]. J Am Oil Chem Soc, 2007, 84 (6): 597 – 601.
- [35] 刘伟民, 马海乐, 李国文. 超临界 CO<sub>2</sub>连续浓缩鱼油 EPA 和 DHA 的研究[J]. 农业工程学报, 2003, 19 (2): 167 – 170.
- [36] 朱靖博, 王鑫, 丁燕. 超临界流体萃取 – 色谱法提纯鱼油乙酯中 EPA – EE 和 DHA – EE[J]. 大连工业大学学报, 2018, 37(1): 10 – 13.
- [37] MONTAÑÉS F, CATCHPOLE O J, TALLON S, et al. Semi – preparative supercritical chromatography scale plant for polyunsaturated fatty acids purification [J]. J Supercrit Fluids, 2013, 79: 46 – 54.
- [38] 谭慧君, Iftikhar, 赵亚平. 超临界 CO<sub>2</sub>精馏结合柱层析法提纯 DHA 乙酯[J]. 粮食与油脂, 2018, 31(4): 76 – 80.
- [39] NUNES P A, PIRES – CABRAL P, GUILLÉN M, et al. Production of MLM – type structured lipids catalyzed by immobilized heterologous *Rhizopus oryzae* lipase [J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(4): 473 – 480.
- [40] DOVALE – ROSABAL G, ESPINOSA A, RODRÍGUEZ A, et al. Enzymatic synthesis process of EPA – and DHA – enriched structured acylglycerols at the sn – 2 position starting from commercial salmon oil and concentrated by response surface methodology under supercritical conditions [J/OL]. Processes, 2023, 11 (2): 537 [2023 – 05 – 24]. <https://doi.org/10.3390/pr11020537>.
- [41] MORE S B, GOGATE P R, WAGHMARE J S, et al. Intensified synthesis of structured triacylglycerols from fish, flaxseed and rice bran oil using supercritical CO<sub>2</sub> or ultrasound[J/OL]. Chem Eng Process Process Intensif, 2019, 144: 107650 [2023 – 05 – 24]. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107650>.
- [42] DOVALE – ROSABAL G, RODRÍGUEZ A, ESPINOSA A, et al. Synthesis of EPA – and DHA – enriched structured acylglycerols at the sn – 2 position starting from commercial salmon oil by enzymatic lipase catalysis under supercritical conditions [J/OL]. Molecules, 2021, 26 (11): 3094 [2023 – 05 – 24]. <https://doi.org/10.3390/molecules26113094>.

- [43] CRUZ –HERNANDEZ C, THAKKAR S K, MOULIN J, et al. Benefits of structured and free monoacylglycerols to deliver eicosapentaenoic (EPA) in a model of lipid malabsorption[J]. *Nutrients*, 2012, 4(11): 1781 – 1793.
- [44] VILLA R, ALVAREZ E, NIETO S, et al. Chemo – enzymatic production of *omega* – 3 monoacylglycerides using sponge – like ionic liquids and supercritical carbon dioxide[J]. *Green Chem*, 2020, 22(17): 5701 – 5710.
- [45] MELGOSA R, SANZ M T, BENITO – ROMÁN Ó, et al. Supercritical CO<sub>2</sub> assisted synthesis and concentration of monoacylglycerides rich in *omega* – 3 polyunsaturated fatty acids[J]. *J CO<sub>2</sub> Util*, 2019, 31: 65 – 74.
- [46] 孙兆敏, 蔡胜利. 酶促制备 EPA/DHA 磷脂的研究进展[J]. *生物加工过程*, 2019, 17(5): 497 – 503.
- [47] XI X, FENG X, SHI N, et al. Immobilized phospholipase A<sub>1</sub> – catalyzed acidolysis of phosphatidylcholine from Antarctic krill (*Euphausia superba*) for docosahexaenoic acid enrichment under supercritical conditions[J]. *J Mol Catal B – Enzym*, 2016, 126: 46 – 55.
- [48] 秦鑫鑫, 王晓琳, 冯晓梅, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 体系制备富含 DHA 南极磷虾磷脂酰丝氨酸工艺研究[J]. *中国海洋药物*, 2018, 37(2): 57 – 62.
- [49] 李珍珍, 许飞跃, 韩玉谦, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 体系中磷脂酶 A<sub>2</sub> 催化合成高 DHA 含量 DHA – PC 的研究[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(18): 85 – 89, 93.
- [50] 詹世平, 张娇, 闫思圻, 等. 超临界流体中药物/聚合物微粒化技术的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(10): 218 – 219, 222.
- [51] YANG J, CIFTCI O N. Encapsulation of fish oil into hollow solid lipid micro – and nanoparticles using carbon dioxide[J]. *Food Chem*, 2017, 231: 105 – 113.
- [52] SODEIFIAN G, SAJADIAN S A. Utilization of ultrasonic – assisted RESOLV (US – RESOLV) with polymeric stabilizers for production of amiodarone hydrochloride nanoparticles: Optimization of the process parameters[J]. *Chem Eng Res Des*, 2019, 142: 268 – 284.
- [53] SELMER I, KARNETZKE J, KLEEMANN C, et al. Encapsulation of fish oil in protein aerogel micro – particles[J]. *J Food Eng*, 2019, 260: 1 – 11.
- [54] GARCÍA – CASAS I, CRAMPON C, MONTES A, et al. Supercritical CO<sub>2</sub> impregnation of silica microparticles with quercetin[J]. *J Supercrit Fluids*, 2019, 143: 157 – 161.
- [55] 王琳, 许大壮, 代奇轩, 等. 基于超临界流体技术制备药物制剂的研究进展[J]. *科学通报*, 2021, 66(10): 1187 – 1194.
- [56] KARIM F T, GHAFUOR K, FERDOSH S, et al. Microencapsulation of fish oil using supercritical antisolvent process [J]. *J Food Drug Anal*, 2017, 25(3): 654 – 666.
- [57] 詹世平, 丁仕强, 王卫京, 等. 超临界流体技术制备生物可降解聚合物/药物纳米微粒研究进展[J]. *化工学报*, 2020, 71(3): 923 – 935.
- [58] 沈煜斌. 强化混合超临界流体辅助雾化法在水体系中制备载药微粒的应用基础研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [59] LEE S C, SURENDRIRAN D, CHUN B S. Extraction and encapsulation of squalene – rich cod liver oil using supercritical CO<sub>2</sub> process for enhanced oxidative stability [J/OL]. *J CO<sub>2</sub> Util*, 2022, 62: 102104 [2023 – 05 – 24]. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102104>.
- [60] KUMAR R, THAKUR A K, CHAUDHARI P, et al. Particle size reduction techniques of pharmaceutical compounds for the enhancement of their dissolution rate and bioavailability[J]. *J Pharm Innov*, 2022, 17(2): 333 – 352.