

超临界CO₂萃取联合超声处理对凡纳滨对虾 虾头油脂提取效果的影响

魏 帅¹, 唐峇珺¹, 马嘉亿¹, 刘颖琳¹, 刘振洋¹, 刘书成^{1,2,*}

(1. 广东海洋大学食品科技学院, 广东省水产品加工与安全重点实验室, 广东省海洋生物制品工程实验室, 广东省海洋食品工程技术研究中心, 水产品深加工广东普通高等学校重点实验室, 广东 湛江 524088;
2. 大连工业大学海洋食品精深加工关键技术省部共建协同创新中心, 辽宁 大连 116034)

摘 要: 凡纳滨对虾在加工过程中会产生大量的虾头等副产物, 其含有丰富的蛋白和脂类等物质。以虾头为原料, 研究不同超临界CO₂萃取压力(15~35 MPa)、温度(35~55 ℃)、时间(30~150 min)对虾头中油脂提取率的影响, 采用超声波联合超临界技术提取油脂, 气相质谱仪测定挥发性风味物质。结果表明, 在超临界CO₂萃取压力为30 MPa, 35 ℃提取120 min时, 虾头中油脂提取率为38.03%, 联合超声处理(功率2.5 kW、频率35 kHz处理20 min), 提取率可提高至52.97%±0.95%。经气相质谱检测, 从虾头油脂中共检测出22种挥发性成分, 包含烷烃类、醛类、酯类、酸类等。超声联合超临界提取方式可为对虾加工副产物的利用提供新技术。

关键词: 虾头油脂; 超临界CO₂; 超声波; 副产物; 挥发性成分

Effects of Supercritical CO₂ Extraction Combined with Ultrasound Treatment on Shrimp (*Litopenaeus vannamei*) Head Oil Extraction

WEI Shuai¹, TANG Yinjun¹, MA Jiayi¹, LIU Yinglin¹, LIU Zhenyang¹, LIU Shucheng^{1,2,*}

(1. College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Guangdong Provincial Key Laboratory of Aquatic Products Processing and Safety, Guangdong Province Engineering Laboratory for Marine Biological Products, Guangdong Provincial Engineering Technology Research Center of Seafood, Key Laboratory of Advanced Processing of Aquatic Product of Guangdong Higher Education Institution, Zhanjiang 524088, China; 2. Collaborative Innovation Center of Seafood Deep Processing, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: During the processing of *Litopenaeus vannamei*, a large number of shrimp by-products were produced such as shrimp heads, which contained abundant substances such as proteins and lipids. In this study, the effects of supercritical CO₂ extraction pressures (15~35 MPa), temperatures (35~55 ℃) and time (30~150 min) on the extraction rates of shrimp head oil were investigated. Then the oil was extracted by ultrasound combined with supercritical technology, and the volatile compounds were determined by gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that the extraction rate of shrimp head oil was 38.03% when supercritical CO₂ extraction pressure was 30 MPa and extraction temperature was 35 ℃ for 120 min. The extraction rates could be increased to 52.97%±0.95% when combined with ul-

基金项目: 国家现代农业产业技术体系项目(CARS-48); 广东省大学生创新创业训练计划项目(CXXL2020057); 学校科研启动项目(R20048); 广东普通高等学校海洋食品绿色加工技术研究团队(2019KCXTD011)

作者简介: 魏 帅(1986—), 男, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向为海洋食品保鲜与加工。

***通信作者:** 刘书成, 博士, 教授, 研究方向为海洋食品保鲜与加工。

trasound treatment (power of 2.5 kW and frequency of 35 kHz for 20 min). A total of 22 kinds of volatile components were detected in shrimp oil by gas chromatography-mass spectrometry, including alkanes, aldehydes, esters, acids, etc. Ultrasound combined with supercritical extraction could provide a new technical way for the utilization of shrimp processing by-products.

Key words: shrimp head oil; supercritical CO₂; ultrasound; by-products; volatile components

中图分类号:TS254.4

文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.1009-6221.2024.01.003

凡纳滨对虾占据了中国对虾养殖市场的主要份额,2021年虾海水养殖量约157万t,比2020年增长5.7%,凡纳滨对虾海水养殖量占虾海水养殖总量的81%,而广东地区凡纳滨对虾海水养殖产量为52万t,占我国凡纳滨对虾海水养殖产量的41%^[1]。大部分的对虾原料在被取下虾肉后便失去了利用价值,虾头、虾壳等副产物除小部分用于加工调味基料、生产饲料和制备甲壳素外,大部分作为废弃物丢弃,造成资源浪费和环境污染。凡纳滨对虾的虾头、虾壳和虾尾约占虾总质量的44%^[2]。广东湛江是全国凡纳滨对虾产量和出口量最大的地区,在湛江每年对虾加工过程中产生的下脚料就达3万t。虾头、虾壳副产物中包含多种营养成分,如蛋白质、甲壳素、类胡萝卜素等^[3-4],这些资源的有效提取和利用对丰富对虾产业具有重要意义。

目前国内外对于凡纳滨对虾副产物的利用多集中在蛋白质和虾青素这两类产品上,对于脂类的提取工艺研究较少。研究显示,虾头中含有人体所需的不饱和脂肪酸,其中对人体心血管功能有很好保护作用的DHA和EPA含量分别为10.54%和6.47%,均高于虾肉中的含量^[5]。目前虾类研究采用的提取方法中,溶剂萃取法简便易行,成本低,但使用的溶剂极易对产物造成污染,还会破坏其他营养成分^[6]。超临界CO₂萃取技术利用超临界流体的溶解能力,已用于植物油脂的提取^[7]和南极磷虾油的提取^[8]等,但存在提取率不高的问题。采用适合的夹带剂种类与剂量可提高超临界的提取率,乙醇作为较清洁的有机溶剂,容易与提取物分离,且可以提高油脂提取率,其已被用作夹带剂添加到超临界萃取中^[9]。超声波辅助提取技术利用超声在振荡过程中产生的空化、高剪切、搅拌等增强目标物质以固相到萃取溶剂的传质,从而有效提升提取效果,具有无毒、无污染等优点,有利于促进可持续发展^[10]。超声联合超临界CO₂萃取可显著提高香根草油的提取率,油产量比未处理组增加28%,联合处理提高了油品质量,小幅提升了单不饱和脂肪酸选择性,提高植物化合物的含

量和抗氧化活性^[11]。因此,为更好地利用对虾加工副产物虾头,本文探究了超临界萃取的压力、时间和温度及超声联合处理对虾头中油脂提取率的影响,并测定其挥发性成分,以期对虾副产物中虾头油脂的提取工艺和风味特征分析提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

1.1.1 材料与试剂

凡纳滨对虾:购于广东省湛江市霞山区东风市场,加冰运送至实验室,清洗后取下虾头,在热泵干燥机中进行干制,采用高速万能粉碎机进行制粉,4℃保存备用;无水乙醇和石油醚(沸程30~60℃):购于佛山西陇化工有限公司。

1.1.2 仪器与设备

超声波-超临界聚合反应装置,南京先欧仪器制造有限公司;L3.5TB1型热泵干燥机,广东威而信实业有限公司;LD-Y500型高速万能粉碎机,上海顶帅电器有限公司;HH-4型数显恒温水浴锅,上海梅香仪器有限公司;JIDI-21R型离心机,广州吉迪仪器有限公司;BSA224S型电子天平,北京赛多利斯公司;PEN3型电子鼻分析系统,德国Airsense公司;50/30 μm DVB/CAR/PDMS固相萃取头,美国Supelco公司;GC-MS-TQ8050NX型气相色谱-质谱联用仪,Rtx-5MS石英毛细管分析柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),日本岛津公司。

1.2 方法

1.2.1 超临界CO₂提取油脂单因素试验设计

1.2.1.1 萃取压力的筛选

称取10.0 g虾头样品粉末,按照质量比1:1加入乙醇,萃取压力分别设置为:15、20、25、30、35 MPa,于50℃萃取60 min,每组做两次重复试验,研究不同萃取压力对虾头油脂提取率的影响。

1.2.1.2 萃取温度的筛选

称取10.0 g虾头样品粉末,按照质量比1:1加入乙醇,萃取温度分别设置为:35、40、45、50、55℃,采

用试验优化的压力萃取60 min,研究不同萃取温度对虾头油脂提取率的影响。

1.2.1.3 萃取时间的筛选

称取10.0 g虾头样品粉末,按照质量比1:1加入乙醇,萃取时间分别设置为:30、60、90、120、150 min,采用试验优化的压力和温度进行萃取,研究不同萃取时间对虾头油脂提取率的影响。

1.2.2 超临界CO₂联合超声提取油脂方法

在经优化的超临界萃取条件下进行超声波处理,当萃取釜内压力达到设定条件开始萃取时,打开超声波处理设备,处理时间为每次10 s、间隔5 s,持续20 min,功率2.5 kW,频率35 kHz,研究超临界萃取结合超声波处理对虾头油脂提取率的影响。

1.2.3 测定项目与方法

1.2.3.1 虾头中脂肪含量

参照GB 5009.6—2016^[12]中第一法索氏抽提法测定脂肪含量(单位:g/100 g),称取2.0 g虾头粉末样品,放进抽提管,使用沸程30~60℃的石油醚作抽提溶剂。

1.2.3.2 虾头中油脂提取率

采用以下公式计算:

$$\text{油脂提取率}(\%) = \frac{\text{萃取所得油脂质量}}{\text{虾头质量} \times \text{虾头中脂肪含量}} \times 100$$

1.2.3.3 挥发性成分测定

将提取的虾油3 mL与3.0 g氯化钠混合后置于15 mL的顶空瓶中,40℃水浴锅中加热10 min,使用50/30 μm DVB/CAR/PDMS的萃取针吸附30 min。萃取针在GC-MS进样口解吸5 min,不分流进样。挥发性物质检测采用GC-MS-TQ8050NX(配毛细血管柱Rtx-5 MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气是纯度99.999%的氦气,流速为1.0 mL/min;柱温程序为:30℃保持1 min,以4℃/min加热到92℃,保持2 min,以5℃/min加热到200℃,以6℃/min加热至240℃,保持4 min。电离能设置为70 eV,接口温度为250℃,离子源温度为250℃,质量扫描范围为40~450 amu。所检测成分的质谱与NIST14数据库进行比匹配和定性分析,根据相对峰面积计算各挥发性成分相对含量。

1.2.4 数据处理

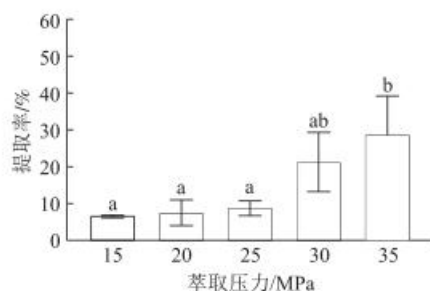
采用Excel软件分析处理数据,采用SPSS 26软件进行显著性分析,所有试验均重复3次,结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示。

2 结果与分析

2.1 萃取压力对虾头油脂提取率的影响

由图1可见,在50℃下萃取60 min,增加压力可

提高虾油提取率,压力在15~30 MPa范围内无显著差异;35 MPa时虾油提取率最高,为28.75%,是15 MPa时提取率的近5倍,显著高于15~25 MPa时的提取率($P < 0.05$)。超临界萃取压力增大时,会增强分子间作用力,使被提取物在性质上更接近于脂类状态^[13]。此时虾头粉末中油脂会溶于其中,达到萃取效果,即在15~30 MPa压力范围内,提取率随压力增大而升高。虽然35 MPa压力下提取率高于其他水平,但与30 MPa下提取率无显著差异。综合考虑能耗和升压时间,确定虾头油脂提取的最优萃取压力为30 MPa。



注:图中不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$),以下各图同。

图1 萃取压力对虾头油脂提取率的影响

Fig.1 Effects of extraction pressures on the extraction rates of shrimp head oil

2.2 萃取温度对虾头油脂提取率的影响

由图2可见,30 MPa萃取60 min时,随着萃取温度的升高,虾头油脂提取率降低。提取率在35~50℃范围内无显著差异,35℃条件下提取率最高,为40.59%,显著高于55℃时的提取率($P < 0.05$)。超临界萃取温度升高会降低超临界CO₂的密度,一定温度范围内会增加溶质的扩散和解离速率,但温度过高会影响油类品质并引起油脂溶解能力下降,导致萃取率降低^[14]。刘鸿雁等^[15]探究了超临界萃取温度对玉米胚芽油提取率的影响,发现在萃取温度30~40℃范围内,提取率随温度升高而升高,但当萃取温度处于40~50℃时,提取率随温度升高而降低。综合考虑能耗及温度对提取率的影响,确定虾头油脂提取的

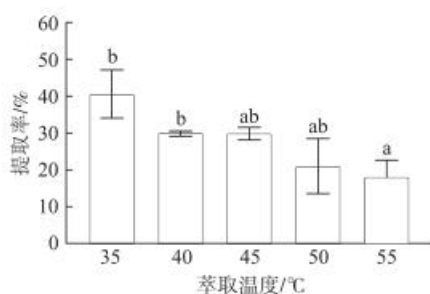


图2 萃取温度对虾头油脂提取率的影响

Fig.2 Effects of extraction temperatures on the extraction rates of shrimp head oil

最佳萃取温度为35℃。

2.3 萃取时间对虾头油脂提取率的影响

由图3可见,在30 MPa、35℃条件下,随着萃取时间的延长,虾头油脂提取率逐渐升高。在30~90 min范围内虾油提取率无显著差异,继续增加萃取时间,提取率显著增加。萃取150 min时虾油提取率最高,为43.02%,显著高于其他各组($P<0.05$)。随着萃取时间的延长,超临界流体在物料中浸提作用增加,油脂得到充分浸提,从而使提取率升高^[14]。当萃取时间为120 min时,虾油提取率为38.03%,显著高于30、60、90 min萃取组($P<0.05$)。考虑到能耗以及时间成本,确定虾头油脂提取的萃取时间为120 min。

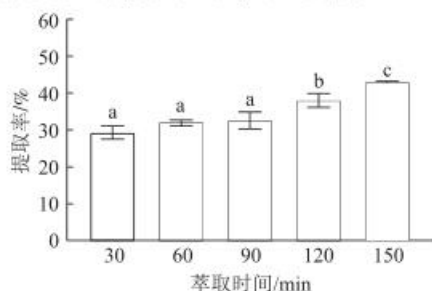


图3 萃取时间对虾头油脂提取率的影响

Fig.3 Effects of extraction time on the extraction rates of shrimp head oil

2.4 超声波联合超临界处理对虾头油脂提取率的影响

超声波在萃取工艺中可产生空化效应,在高功率的超声波作用下会促进超临界CO₂流体中产生细小空泡,在空泡破裂的瞬间产生极高压力,虾头粉末中油脂被快速挥发出来,溶解于超临界流体中,从而提高提取率^[11,16]。因此采用超声波结合超临界处理提取虾油,设置超声条件为处理10 s、间隔5 s,总处理时长20 min,功率2.5 kW,频率35 kHz。超声波联合超临界处理后,虾油提取率提升至52.97%±0.95%,显著高于单独超临界提取($P<0.05$)。

2.5 挥发性成分分析

水产品中报道的挥发性物质主要有醇类、醛类、酮类、酸类、酚类和含氮、硫及杂环类化合物^[17]。由表1可见,虾油中共检测出22种挥发性物质,包括烷烃类(5种)、醛类(6种)、酯类(2种)、酸类(3种)、苯类(5种)和醚类(1种)。虾油中醛类物质占比26.62%。醛类具有刺激性气味,主要来源于脂肪酸降解、氨基酸降解等,微量的醛在虾油中可起到调节的作用^[18]。酯类物质通常源于短链酸和醇的酯化反应,可以提高和改善香味^[19-20]。酸类可以通过氨基酸脱氨作用、糖类降解等产生。虾油中酸类物质相对含量较低,为3.94%,有刺激性气味,可起到调和作用。凡纳滨对虾

虾油中共检测出烷烃类化合物5种,占比45.28%,在 Antarctic 磷虾油中也检测出辛烷、17-烷烯、庚烷等烷烃类物质^[21],但虾油烷烃类挥发性物质不同,比例也有差异,可能由于原料差异和提取方法不同所致。

表1 虾油中挥发性物质相对含量

Table 1 The relative contents of volatile components of shrimp head oil 单位: %

类别	化合物名称	相对含量
烷烃类	十一烷	16.54
	十二烷	10.05
	2,3,6,7-四甲基辛烷	12.29
	3,7-二甲基癸烷	4.08
	4-乙基十一烷	2.32
	2,4-二甲基苯甲醛	0.36
醛类	壬醛	2.35
	苯甲醛	19.01
	正辛醛	1.65
	(E)-2-庚烯醛	0.61
	(E,E)-2,4-庚二烯醛	2.64
	棕榈酸甲酯	0.58
酯类	壬酸甲酯	10.41
酸类	棕榈酸	1.00
	醋酸	1.94
	3-甲基戊酸	1.00
苯类	均三甲苯	0.77
	对二甲苯	7.20
	甲苯	2.25
	1,4-二氯苯	1.53
	萘	0.77
醚类	二乙二醇乙醚	0.63

3 结论

本研究以凡纳滨对虾加工副产物虾头为原料,采用超临界CO₂联合超声提取虾油。结果表明,采用30 MPa、35℃超临界CO₂提取120 min,在压力达到30 MPa时开启超声处理,得到虾油提取率为52.97%±0.95%。联合超声处理可显著提高虾头中油脂提取率,后续可以进一步研究超声联合方式以及超声工作参数,如功率、作用时间等,对虾油提取效果的影响和作用规律。采用GC-MS分析超临界CO₂联合超声提取虾油中挥发性成分,共检测出烷烃类、醛类、酯类、酸类等共22种成分,后期可进一步分析其主要风味贡献物质,并进行定量分析,确定超临界CO₂联合超声提取虾头中油脂的风味特征标志物。

参考文献:

- [1] 王丹,吴反修.中国渔业统计年鉴[M].北京:国农业出版社, 2022:22-26.
- [2] LIU Z Y, LIU Q M, ZHANG D, et al. Comparison of the proximate composition and nutritional profile of byproducts and edible parts of five species of shrimp[J/OL]. Foods, 2021, 10 (11) [2023-01-01]. <https://doi.org/10.3390/foods10112603>. DOI:10.3390/foods10112603.
- [3] GÓMEZ-ESTACA J, ALEMÁN A, LÓPEZ-CABALLERO M E, et al. Bioaccessibility and antimicrobial properties of a shrimp demineralization extract blended with chitosan as wrapping material in ready-to-eat raw salmon[J]. Food Chemistry, 2019, 276: 342-349. DOI: 10.1016/j.foodchem. 2018.10.031.
- [4] CAHÚ T B, SANTOS S D, MENDES A, et al. Recovery of protein, chitin, carotenoids and glycosaminoglycans from Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) processing waste [J]. Process Biochemistry, 2012, 47(4):570-577. DOI: 10.1016/j.procbio.2011.12.012.
- [5] 刘振洋. 凡纳滨对虾虾头贮藏过程中鲜度和风味物质的变化[D]. 湛江:广东海洋大学, 2021.
- [6] 李雨霖,余炼,倪婕,等. 对虾加工下脚料的综合提取技术研究进展[J]. 食品工业科技, 2020, 41(23):337-345. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020020194.
- [7] 黄善松,董振山,杨龙彦,等. 基于超临界萃取春黄菊油的挥发性成分分析研究[J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(12): 57-62. DOI:10.19804/j.issn1006-2513.2020.12.010.
- [8] ALI-NEHARI A, CHUN B S. Characterization of purified phospholipids from krill (*Euphausia superba*) residues deoiled by supercritical carbon dioxide[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012, 29: 918-924. DOI: 10.1007/s11814-011-0273-4.
- [9] 孙甜甜. 高品质南极磷虾油工业化生产技术研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2013. DOI:10.7666/d.Y2421369.
- [10] 范宇航,张潮,李敏,等. 基于超声辅助技术提取食品原料中脂质的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2023, 44(7):185-192. DOI:10.12161/j.issn.1005-6521.2023.07.026.
- [11] LIU X Y, OU H, XIANG Z B, et al. Ultrasound pretreatment combined with supercritical CO₂ extraction of *Iberis amara* seed oil[J/OL]. Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants, 2020, 18[2023-04-21]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221478612030-0267?via%3Dihub>. DOI: 10.1016/j.jarmap.2020.100265.
- [12] 食品安全国家标准 食品中脂肪的测定:GB 5009.6—2016[S]. 北京:中国标准出版社, 2016.
- [13] 王元好,马岩,袁起新,等. 南极磷虾油制备技术及其生理功能的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(21):220-224. DOI:10.12161/j.issn.1005-6521.2020.21.035.
- [14] 林泉松,谭劫,周在富,等. 超临界CO₂萃取牛蒡子植物油的工艺研究[J]. 食品安全导刊, 2022(4):122-124.
- [15] 刘鸿雁,李延春,金星,等. 超临界CO₂萃取玉米胚芽油的工艺研究[J]. 吉林化工学院学报, 2018, 35(5):42-45. DOI: 10.16039/j.cnki.cn22-1249.2018.05.011.
- [16] 范宇航,张潮,李敏,等. 基于超声辅助技术提取食品原料中脂质的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2023, 44(7):185-192. DOI:10.12161/j.issn.1005-6521.2023.07.026.
- [17] 秦晓,王锡昌,陶宁萍. 水产品风味主要影响因素研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2013(6):27-34. DOI:10.3969/j.issn. 1008-0864.2013.06.05.
- [18] 冯滢滢,段杉,李远志. 温度对虾油风味成分形成的影响研究[J]. 现代食品科技, 2013, 29(3):505-509. DOI:10.13982/j. mfst.1673-9078.2013.03.028.
- [19] SCHUTTE L, TERANISHI R. Precursors of sulfur-containing flavor compounds[J]. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 1974, 4(4): 457-505. DOI:10.1080/10408397409-527166.
- [20] 张洪礼,王伦兴,吴义华,等. 不同加工方式对糟辣椒风味物质的影响[J]. 保鲜与加工, 2022, 22(9):64-70. DOI:10.3969/j.issn.1009-6221.2022.09.010.
- [21] 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. DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2021.10.025.

收稿日期:2023-05-23