

超臨界流體萃取技術在水產之應用

周芷瑩、葉念慈

水產試驗所水產加工組

前言

隨著人們對飲食條件的要求提高，水產加工食品品質日益受到重視，不僅在營養、美味上有所要求，更要具備衛生、安全之特性，這促使了加工業不斷改進技術，只為提供消費者更具方便性與功能性之規格化加工產品，以刺激消費者的購買慾，而在這其中，超臨界流體萃取 (supercritical fluid extraction) 技術，扮演了一個重要角色，它不只能提供高純度之產品，亦為一種低污染的綠色科技 (green technology)。

超臨界流體之特性

一般物質都有氣相、液相、固相三態，會隨著壓力和溫度變化，物質的相態亦會改變，而當溫度與壓力達到某一特定點時，物質之氣相與液相密度逐漸趨於相同，呈現均勻且同時具有液體及氣體性質之狀態，即稱為超臨界流體 (supercritical fluid)，而該定點則稱為臨界點 (critical point) (圖 1)。一般來說超臨界流體的密度接近液體，擴散係數則介於氣相與液相之間，質量擴散速率大、表面張力為零，因此容易滲透樣品並使溶質的

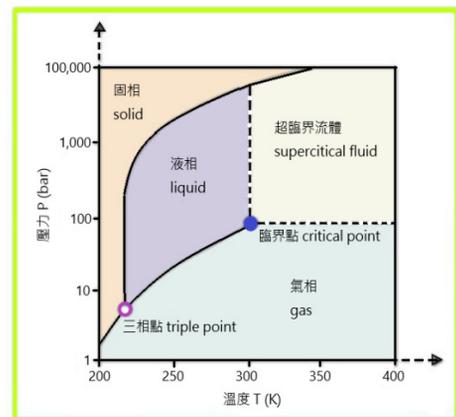
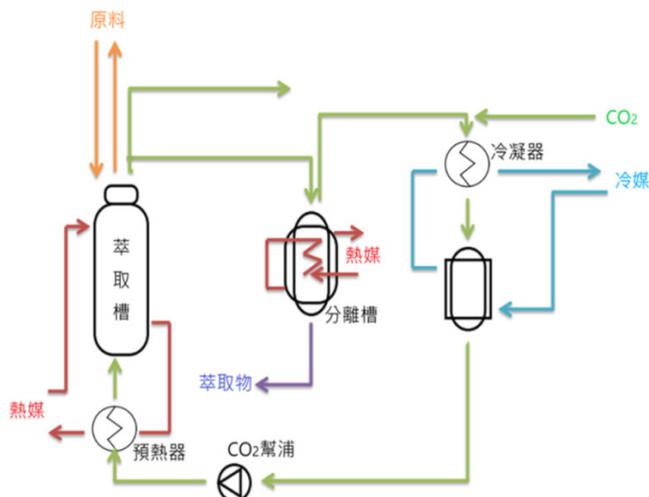


圖 1 超臨界流體萃取技術的示意圖及其萃取原理 (改繪自 F. A. Khawli et al., 2019)

溶解度發生改變，增加目標萃取物之萃取率(張，2011)。

超臨界流體萃取技術之原理

超臨界流體萃取技術是一種新型的分離技術，常用於萃取食品中的不飽和脂肪，其主要的原理有二，利用超臨界流體與目標萃取物競爭不同基質上的活性位置，促使目標萃取物脫附出來，以及以超臨界流體改變基質結構，使基質膨脹，讓超臨界流體更容易深入基質內把目標萃取物從基質中分離出來。

常用於超臨界流體萃取技術之超臨界流體包括二氧化碳、氮、乙烯、丙烷、水等，操作上可取代毒性較高之有機溶液以減少環境污染，是一種綠色科技。目前應用較多的是二氧化碳，因其臨界溫度為 31.3 °C，臨界壓力 7.2 MPa，容易達到臨界條件，且無毒而不易造成食品安全風險和危害人體健康，當二氧化碳在超臨界狀態下與待萃取物接觸後，可選擇性地把不同極性、沸點和分子量的成分萃取出來，但由於二氧化碳的極性不大，無法分離高極性之化合物，故常額外添加適當助溶劑，如甲醇、乙醇、乙腈(acetonitrile, CH₃CN)、水等，來改善對目標萃取物的溶解能力，增加對極性物質的萃取能力。

超臨界流體萃取技術之優缺點

雖然超臨界流體萃取具有良好的萃取特性，但就現在的工業條件下也並非毫無缺

點，茲將其優缺點羅列如下：

一、優點

1. 易操作，調節範圍廣：最常用調節範圍為 8–50 MPa，溫度 35–80°C。
2. 選擇性和溶解度佳：藉由調整溫度和壓力改變超臨界流體密度，使溶質凝析。
3. 低操控溫度，可保留最終產品品質，適用於熱敏感性成分。
4. 萃取速度快：萃取後超臨界流體不殘留於萃取物上，不須額外進行純化處理。
5. 二氧化碳無毒，不易燃，便宜且可循環利用，環保且安全。
6. 超臨界萃取技術可搭配氣相層析儀(GC)、液相層析儀(LC)、質譜儀(MS)、凝膠滲透色譜法(gel permeation chromatography, GPC)等技術快速地进行成分分析。

二、缺點

1. 儀器需耐高壓，設備費昂貴。
2. 對極性物質的萃取能力弱，需另外添加助溶劑以增加萃取率。
3. 萃取時須提供高壓，能量消耗大。
4. 樣品在萃取前須先進行冷凍乾燥以減少干擾物質。

超臨界流體萃取技術在水產領域的應用

一、萃取水產品中的不飽和脂肪酸

多元不飽和脂肪酸 (polyunsaturated fatty acids, PUFAs) 具有抗動脈粥硬化、減肥及提高免疫力等多種生理活性，Kuvendziev 和 Lisichkov 等人 (2018) 將鯉魚 (*Cyprinus*

carpio) 的魚卵和內臟以 400 bar、60°C 及 CO₂ 流量為 0.194 kg/h 的條件下進行萃取，可產生高收率 (≥ 50 g/100g) 且富含二十二碳六烯酸 (docosahexaenoic acid, DHA) 和二十碳五烯酸 (eicosapentaenoic acid, EPA) 的魚油。Sahena 和 Zaidul 等人 (2014) 利用超臨界流體萃取長腰鮪 (*Thunnus tonggol*) 頭，所得之魚油中除了有 omega-3 PUFA 外，還含有大量的飽和脂肪酸 (saturated fatty acid, SFA) 及不良雜質，這些雜質可以乙醇作為助溶劑進行超臨界流體萃取再配合分餾法去除，將不同鏈長的脂肪酸分離，取得具高自由基清除活性和氧化穩定性的 DHA 精緻魚油。

二、極性有機化合物之萃取與純化

超臨界流體的表面張力小，易滲透到樣品中，相較於其他有機溶劑，其對於樣品中的多氯聯苯、多環芳烴、擬除蟲菊脂、雜環氮等環境污染有機化合物，以及生物性化合物如酵素、胺基酸、磷脂質及色素等具有較佳的萃取能力，例如使用超臨界二氧化碳配合少量助溶劑，可有效增加對極性物質之溶解度並改善萃取能力，如 Ali-Nehari 和 Chun 等人 (2012) 之研究，利用超臨界流體萃取配合不同比例的乙醇來改善磷蝦 (*Euphausia superba*) 中磷脂質的萃取率 (純度達 97%)，而 Sánchez-Camargo 和 Meireles 等人 (2012) 則利用超臨界流體萃取聖保羅對蝦 (*Penaeus paulensis*) 蝦殼等廢棄物，蝦紅素之回收率高達 65.2%。

三、乾燥食物中的水分

超臨界流體萃取乾燥可分為五大類，分別為超臨界有機溶劑乾燥、超臨界氣體乾

燥、超臨界混合溶劑乾燥、超臨界流體萃取乾燥及超臨界流體輔助的噴霧乾燥，前四類是根據所使用之超臨界流體的種類來劃分，可用於多孔介質物料的乾燥，而超臨界流體輔助的噴霧乾燥則主要用於製備粉體材料。在超臨界二氧化碳乾燥過程中，超臨界二氧化碳會進入物料中，將水分溶解並攜帶出來，從而實現物料的乾燥。

根據 Sabirzyanov 和 King 等人研究，水在二氧化碳中的溶解度約 4 mg/g (50°C, 20 MPa) 和 2.5 mg/g (40°C, 20 MPa)，此顯示升高二氧化碳超臨界流體的溫度，可提升物體中的水分的析出量，增加乾燥效能。張 (2011) 報告指出，利用超臨界二氧化碳乾燥吳郭魚片，其乾燥速率優於真空冷凍乾燥及熱風乾燥，且乾燥魚片外觀、色澤和組織結構等品質特徵明顯優於熱風乾燥，可知將超臨界二氧化碳應用於乾燥食品，對食品營養成分和組織結構具有良好保護作用，亦可快速乾燥並保持良好產品品質。

結語

隨著國人對健康重視與生活品質要求，食品市場的發展方向已逐漸轉變為對食品加工品質的精進，而超臨界萃取技術可增強對熱不穩定性物質的萃取，保持產品產量和氧化穩定性，繼而大幅度減少製造加工流程，符合綠色環保訴求，並提高產品品質及安全，基於國人對飲食安全之訴求及環境永續發展的理念，超臨界流體在未來應是綠色環保技術發展重點。

