

水產廢棄物再生蝦青素之來源取得及生物活性特性

利淑如、葉怡均、吳豐成

水產試驗所東港養殖研究中心

前言

現今國人對水產食品需求量增加，水產養殖和水產食品工業的產量也隨之增加，水產加工所衍生的魚貝類廢棄物可提取高價值化合物並轉化為其它副產品，例如將內臟製成魚溶漿和飼料；鯊魚軟骨萃取軟骨素製成保健食品；魚鱗萃取膠原蛋白；蝦蟹殼萃取幾丁聚醣製成化妝品或保健食品等，既能促進綠色經濟和低碳經濟，又能使高效能自動化加工產業永續發展。

水產食品工業副產品中的高價值化合物包括多元不飽和脂肪酸、生物活性肽、甲殼素、膠原蛋白、色素及海洋酶等。其中，甲殼類可食用的肉類產量很低，只有 20—25%，而高達 80% 的原材料被浪費 (Ozogul et al., 2019)，這不僅是一個嚴重的生態問題，並且給生產者帶來了經濟負擔，例如蝦、蟹和龍蝦，會產生頭部、外骨骼和附肢副產品 (Simat et al., 2021)，這些副產品主要由有機物組成，並富含蛋白質、甲殼素、殼聚醣、脂質、類胡蘿蔔素和礦物質 (Nirmal et al., 2020)。若能從甲殼類副產品中回收有價值的化合物，不僅有助於新產品成分的開發，並具有環境效益。

蝦青素是類胡蘿蔔素的衍生物

類胡蘿蔔素 (carotenoid) 是一類脂溶性色素，廣泛分布於不同的光合生物和一些非光合細菌和真菌中，使其呈紅色、橙色和黃色，這些顏色特徵是其化學結構的結果。這些化學結構主要是多烯碳鏈，而其基礎結構的衍生化以及其它特性會產生不同的色相和色調。超過 95% 的已知類胡蘿蔔素是由異戊二烯單元 (C5 單元) 形成，根據其結構中的碳數，可分為 C30 (6 個類異戊二烯單元)、C40 (8 個類異戊二烯單元)、C45 (9 個類異戊二烯單元) 和 C50 (10 個類異戊二烯單元) 等 (Viera et al., 2018; Fernandes et al., 2018)。類胡蘿蔔素的結構特徵 (圖 1)，分為兩大類：(1) 胡蘿蔔素 (carotenes)，可以在末端環化的直鏈烴，例如 β -胡蘿蔔素 (β -carotene) 和番茄紅素 (lycopene)；(2) 葉黃素 (xanthophylls)，具有一個或多個含氧官能基的胡蘿蔔素衍生物為氧化類胡蘿蔔素，例如玉米黃質 (zeaxanthin)、葉黃素 (lutein)、辣椒黃素 (capsanthin)、新黃質 (neoxanthin) 及紫黃質 (violaxanthin) 等。葉黃素的官能基，如新黃質、紫黃質和岩藻黃質中的環氧基，玉米黃質和葉黃素中的羥基，蝦青素 (astaxanthin，又稱蝦紅素) 中的酮基，以及螺旋黃質

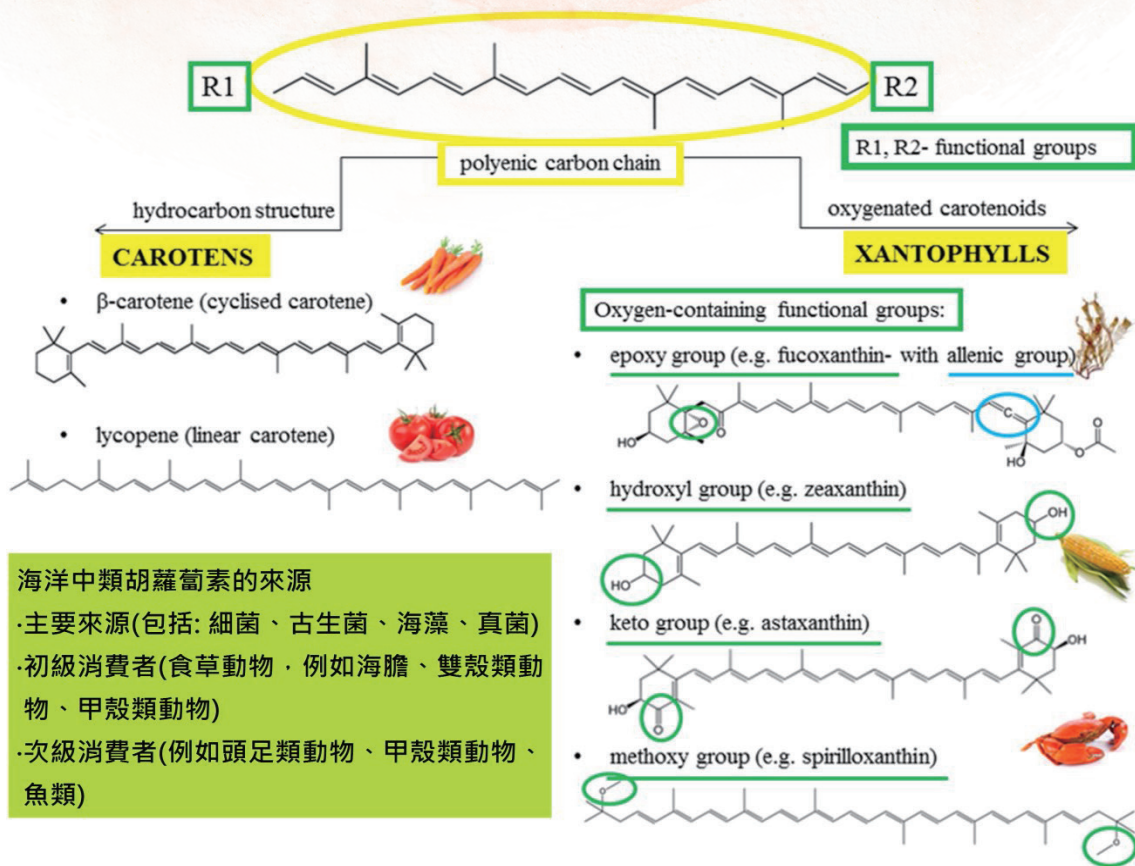


圖 1 類胡蘿蔔素的化學結構與來源 (圖片來源: Simat et al., 2022)

(spirilloxanthin) 中存在的甲氧基官能基, 都是通過酶反應產生的, 這些官能基影響化合物的溶解度及化學和生物學功能 (Fernandes et al., 2018; Ngamwonglumlert et al., 2018)。

如何獲取蝦青素呢?

蝦青素主要由生物體和人工合成方式取得, 人工合成即為化學方法, 從胡蘿蔔素製得蝦青素。生物體中獲取天然蝦青素的方法, 其來源有三種: 水產品加工業的廢棄物、雨生紅球藻 (*Haematococcus pluvialis*) 和紅髮夫酵母 (*Xanthophyllomyces dendrorhous* /

Phaffia rhodozyma)。生物體合成的蝦青素穩定性和抗氧化活性明顯高於人工合成的蝦青素, 且人工合成的蝦青素在動物體內無法有效生物轉化為天然構型。由於蝦青素分子末端環狀結構兩端各有一個羥基 (-OH) 易與脂肪酸形成酯化, 因此較為穩定, 雖然蝦青素在自然界中最主要的形式是酯化形式, 但也可以找到非酯化形式, 其兩個羥基以三種不同的形式被發現: 非酯化形式 (游離形式)、單酯化形式 (一個羥基被脂肪酸酯化) 和二酯化形式 (兩個羥基被脂肪酸酯化), 而合成蝦青素以游離態存在, 必須要進行包埋才能具穩定態 (Higuera-Ciajara et al., 2006)。

傳統上，蝦青素萃取方法有油提取、微生物發酵或溶劑萃取，而溶劑萃取（圖 2）是一種常見的製備方法，並利用高效液相色譜法，通過 C18 色譜柱分析不同蝦殼處理方式對蝦青素含量的影響，確定新鮮蝦殼是提取蝦青素的最佳原料，得到蝦青素 50.32 ug/g。從甲殼類副產品中提取蝦青素的流程，如樣品乾重：乙醇的固液比為 1:7、提取時間 20 min、溫度 50°C，由減壓濃縮得到蝦青素粗萃液，其含量為 43.7 ug/g，經高效液相層析儀 (high performance liquid chromatography, HPLC) 測定純度為 0.34%，其次，採用矽膠管柱層析對蝦青素粗萃液進行純化，使蝦青素的純度從 0.34% 提高 85.1% (Ho et al., 2019)，然而溶劑萃取法仍存在一些問題，如耗時、昂貴和需要大量有機溶劑，優點則是從混合物中提取並分離純化之化合物，因此，溶劑萃取技術廣泛用於天然生物活性物質的純化。再者由於這些傳統提取蝦青素的產量、品質和穩定性都很差，目前越來越廣泛運用超臨界流體來萃取蝦青素，其原理是利用介於液體和氣體之間的超臨界流體，具有低黏度、高密度、高擴散性及低表面張力等物化特性 (Lee et al., 2014)，在高於臨界壓力和溫度下，利用超臨界流體溶解出所需的化學成分，接著降低流體溶液的壓力或升高流體溶液的溫度，使溶解於超臨界流體中的溶質，因密度下降和溶解度降低而析出，達到特定溶質的萃取。另外，還有些新興的萃取技術，如高壓萃取、超聲波處理及脈衝電場等技術，更增加了蝦殼中蝦青素的提取產量 (Cabanillas-Bojórquez et al., 2021; Wang et al., 2021)，但高壓萃取設備安全性較低、

超聲波具有熱效應需維持低溫狀態，脈衝電場容易對活性大分子立體結構造成破壞，故在其技術中尚未有得以克服所有缺點的方法，因此在萃取上仍然有值得探討的空間。

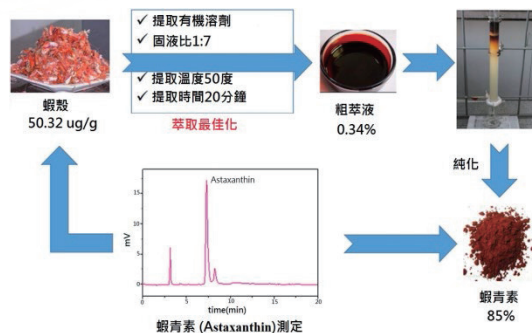


圖 2 廢棄蝦殼使用溶劑萃取蝦青素的流程 (圖片來源：Ho et al., 2019)

蝦青素之生物活性及運用

蝦青素具有廣泛的生物活性相關研究已被報導，如減少介白素 (interleukin) 的釋放、環氧合酶 II (Cyclooxygenase II) 和一氧化氮 (NO) 的產生、放射性誘導的 DNA 損傷，並改善炎症相關途徑 (Santocono et al., 2006; Wu et al., 2015; Bharathiraja et al., 2016; Liu et al., 2016; Grimmig et al., 2017; Kim et al., 2019)；且蝦青素的抗氧化活性高於 β -胡蘿蔔素、葉黃素和維生素 E (Ambati et al., 2014)，因此，蝦青素可以更有效地保護細胞、脂質和膜脂蛋白免受氧化損傷 (Kamath et al., 2008; Ambati et al., 2014)。此外，蝦青素還具有多種其他生物學特性，包括抗脂質過氧化、抗糖尿病、抗癌和免疫調節特性，還可以幫助預防心血管疾病 (Miki 1991; Higuera-Ciapara et al., 2006)。有些研究證實蝦青素能夠減少肥胖、高血壓、高脂血



症及心臟相關疾病 (Hussein et al., 2005; Bhuvaneswari et al., 2010; Kim et al., 2011; Manivasagan et al., 2018); 生物體合成之天然來源的蝦青素功效優於人工合成，提高對壓力的抵抗力，治療皮膚癌及預防胃潰瘍等 (Satoh et al., 2016; Capelli et al., 2019)。

海洋生物中類胡蘿蔔素主要來自細菌、古生菌、海藻及真菌等，其中最重要的就是蝦青素 (3, 3'-dihydroxy- β , β -carotene-44'-dione, $C_{40}H_{52}O_4$)，屬於萜烯類不飽和化合物，存在於各種海洋細菌、酵母、藻類及水生動物中 (Higuera-Ciapara et al., 2006)，且已被美國食品和藥物管理局核可使用在動物及魚類飼料之食品著色劑 (Pashkow et al., 2008)。由於蝦青素的生物功能包括皮膚和肉的色素沉著、抗氧化活性、免疫增強、緩解壓力、生長刺激及降低死亡率，它亦可作為飼料添加物更具有重要的應用價值 (Li et al., 2020; Wang et al., 2020; Lim et al., 2021)。水生動物食用含蝦青素的餌 (飼) 料，可在水生動物的組織中堆積蝦青素，獲得絢麗的色彩，例如以富含 β -胡蘿蔔素、岩藻黃質及硅藻黃質的海藻為食的水生浮游動物，會將海藻中的 β -胡蘿蔔素生物轉化為體內的蝦青素，因此，它們被魚類 (例如鮭魚及鱒魚) 及甲殼類 (例如蝦、蟹、小龍蝦、龍蝦及磷蝦) 等攝食後可累積於魚介類的體內 (Johnson and An 1991; Lim et al., 2018)。另外，蝦青素已證實具有水生動物的繁殖性能的功用 (圖 3)，如提高卵子的產量與質量、增加卵子的色素沉著、防止發育中的卵子過氧化、改善幼苗品質、促進胚胎和幼苗發育、提高生殖性能和受精率、促進卵巢發育、增加信號擇偶質量和性

選擇過程，當水產動物食用補充的類胡蘿蔔素後，會在魚類肝臟及甲殼類動物的肝胰腺中積累，在成熟後期會轉移到卵巢等生殖器官內 (Harrison 1997; Tizkar et al., 2013)，例如在性成熟期間的鮭魚，可發現蝦青素從肌肉和肝臟匯集到性腺，並以未酯化的形式集中在成熟卵中，因此它的顏色被認為是卵品質的指標 (Blount et al., 2000; Rajasingh et al., 2006; Nie et al., 2011; Wade et al., 2015)。

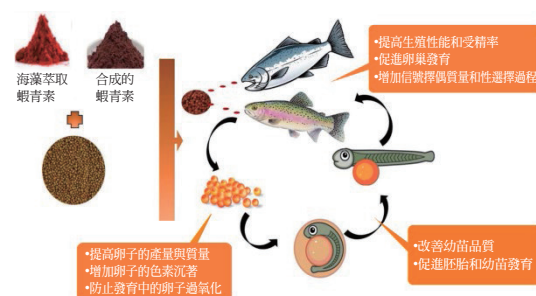


圖 3 補充蝦青素對鮭魚和虹鱒魚在繁殖過程中不同成熟階段的好處 (圖片來源: Elbahnaswy and Elshopakey, 2023)

結語

由目前的學者研究結果顯示，不同萃取方法對蝦青素提取的高產、含量和穩定性的關鍵因素仍有待進一步優化。蝦青素在魚類和甲殼類養殖的水產養殖業方面具有優勢，其使用蝦青素作為養殖水產品的飼料添加物的作用逐漸成為關注的焦點，然而蝦青素的其高抗氧化活性和與其它類胡蘿蔔素相似的結構，尚難以分離和純化，因此，建立蝦殼中蝦青素的高提取率方法和純化技術，對於蝦殼資源的高價值利用和蝦青素相關產品的開發，將成為未來水產養殖業永續發展的一種有前途且安全的生物產品。