

三种海胆性腺总脂的脂肪酸组成的研究

童圣英 陈 炜 由学策 刘焕亮

(大连水产学院养殖系, 116023)

摘 要 本文采用了 FFAP 石英毛细管气相色谱柱, 对光棘球海胆、虾夷马粪海胆及海刺猬的性腺中总脂的脂肪酸组成进行了研究。结果表明这三种海胆含有四十种以上的脂肪酸, 分布十分相似。主要的 HUFA 为 $18:4n-3$ (3.2% ~ 7.4%)、 $20:4n-6$ (6.4% ~ 16.7%) 及 $20:5n-3$ (6.6% ~ 12.1%), 并含有非常罕见的 $n-5$ 及 $n-7$ 烯酸。 $n-5$ 烯酸如 $18:1n-5$ 、 $20:1n-5$ 、 $20:2n-5$, 11 及 $20:2n-5$, 13, 总含量为 7.6% ~ 10.2%。 $n-7$ 烯酸为 $22:2n-7$, 13 及 $22:2n-7$, 15, 含量甚少 (0.7% ~ 1.2%)。

关键词 光棘球海胆, 虾夷马粪海胆, 海刺猬, 脂肪酸, 性腺

海胆属棘皮动物门、海胆纲, 生活在浅海的岩礁、砾砂石等海底, 我国沿海有广泛的分布。一般以褐藻、绿藻和红藻等为食, 同时也杂食一些小型底栖动物如贝类、多毛类等。海胆性腺因其味美、营养丰富不仅是沿海居民喜爱的食物并且具有很高的出口价值。本文就大连地区盛产的二种海胆及新近从日本引种的虾夷马粪海胆总脂的脂肪酸组成进行了研究, 这三种海胆分别为: 光棘球海胆 (*Strongylocentrotus nudus*) 又名大连紫海胆, 属球海胆科, 是我国辽宁、山东两省沿海主要的经济种海胆 [张凤瀛等 1964]。虾夷马粪海胆 (*Strongylocentrotus intermedius*) 又名中间球海胆, 属球海胆科, 主要分布于俄罗斯远东和日本北海道的一些沿海地区, 1989 年由王子臣等引种入大连, 通过人工育苗, 目前已繁育至 F_4 代近 2×10^7 枚 [王子臣和常亚青 1997]。海刺猬 (*Glyptocidaris crenularis*) 是正形目疣海胆科唯一现存的种类, 产于黄海及日本海 [张凤瀛等 1964]。关于这三种海胆的脂肪酸组成 Kaneniwa 和 Takagi [1986]、Takagi 等 [1986] 曾做过报道, 但国内仅见零星报导 [李烈英等 1994]。由于海胆的脂肪酸组成十分复杂, 本文采用了先进高效的毛细管色谱柱, 使得这些组分得以很好的分离和测定。

1 材料和方法

1.1 材料

试验用的光棘球海胆及海刺猬取自大连凌水桥海域。虾夷马粪海胆取自长海县长山岛海域。

1.2 方法

解剖前测海胆样的体重及壳径。解剖后, 除去肠等内脏。性腺部沥干、称重。供脂肪酸分析用。

取混匀的性腺用玻璃匀浆器匀浆,按性腺量的0.05%加入BHT(2,6-二叔丁基对甲酚)甲醇溶液。依改进的Folch法[Christie 1982]萃取脂质。在50℃下用旋转蒸发器蒸干溶剂,将所得脂质用0.5M KOH 甲醇于70℃回流皂化1小时,再用BF₃催化法[Metcalfe等1966]制取脂肪酸甲酯,供色谱分析用。脂肪酸甲酯的色谱分离采用交联的FFAP石英毛细管柱(中科院化物所一室提供),柱长30m,内径0.25mm。色谱分析用日本岛津公司的GC-9A型气相色谱仪,配有C-R3A色谱数据微处理机。色谱条件:柱温由160℃以2℃/min程升至230℃并延续至试验结束,进样口温度为250℃,以FID为检测器,N₂为载气,线速为15米/分,色谱峰定性采用部分脂肪酸甲酯标准样(由Sigma Chemical Company和上海试剂厂生产)与当量链长值相结合的方式[Ackman 1987、Christie 1988、Kaneniwa和Takagi 1986]。脂肪酸的含量用面积归一化的方法得出。

2 结果与讨论

试验用海胆的体重、壳径及性腺指数列于表1,脂肪酸组成的分析结果列于表2,图1为虾夷马粪海胆的脂肪酸甲酯的色谱图。

表1 海胆的生物学指标

Tab. 1 Biological indicator of sea urchin

	海刺猬			光棘球海胆	虾夷马粪海胆		
	雄体 n=2	雌体 n=4	混合体 n=6	混合体 n=6	雄体 n=2	雌体 n=2	混合体 n=4
体重(g)	188±40	152±46	164±44	155±50	53±8	49±11	51±8
壳径(mm)	77.5±3.5	70.8±7.9	73.0±7.2	77.7±8.6	59.5±2.0	55±0	57.2±2.9
性腺指数%	29±3	31±7	30±5	22±5	20±0	16±1	18±2

2.1 海胆脂肪酸组成的特点

海胆性腺总脂的脂肪酸组成极为复杂,由图1可见,明显分离的色谱峰为64个,表2所列含量在0.2%以上的色谱组分也在40个以上,明显多于海、淡水鱼[李淡秋1989、1991]。

所测定的三种海胆七个样品的脂肪酸分布基本接近,其主要的脂肪酸(其中1个或1个样以上的含量超过4%)为14:0、16:0、16:1n-7、18:1n-7、18:1n-9、18:4n-3、20:1n-9、20:1n-15、20:2n-5、11、20:4n-6、20:5n-3共十一种,最主要的饱和脂肪酸为16:0,单烯酸为20:1n-9,二烯酸为20:2n-5,11,多烯酸为20:4n-6和20:5n-3。海胆脂肪酸的复杂性主要表现在单烯和双烯酸中双键所在位置不同的异构体上。以18:1n为例,其双键所在位置的异构体多达四种,在20:1n中也有三种,这样使得单烯酸总数达到九种,同样二烯酸也有八种。一般在海、淡水鱼中的单烯酸数量不超过五种,二烯酸也仅一、二种,在这些海胆的脂肪酸中还出现了n-5系列的不饱和脂肪酸,这在其它生物中是极为罕见的。海胆样品中主要的n-5烯酸为20:2n-5,11和20:2n-5,13,其总量可达7.6%~10.2%。此外,还出现少量的n-7烯酸(0.7%~1.2%),如22:2n-7,13和22:2n-7,15,这些与Takagi等[1986]、Kaneniwa和Takagi[1986]的报导结果相似。这种特异的脂肪酸组成在同为棘皮动物的海参[Svetashev等1991]及多棘海盘车[李烈英等1995]中均未出现。一般认为生物体的脂肪酸组成的多样性除决定于生物本身外,还和食物等其它诸多因素有关。笔者将海胆脂肪酸中这些组分与海胆的主要

表 2 海胆总脂的脂肪酸组成(%)

Tab. 2 Fatty acid compositions of the total lipids of sea urchin

峰号 *1	脂肪酸名称	ECL 值	海 刺 猬			光棘球海胆		虾夷马粪海胆	
			雄体	雌体	混合体	混合体	混合体	雄体	雌体
2	14:0	14.00	8.7	9.8	10.0	9.4	8.8	6.0	9.9
5	iso-15:0	14.46	tr *2	0.3	tr	0.6	0.5	0.3	0.6
9	15:0	15.00	0.7	0.5	0.6	0.3	0.5	0.3	0.6
12	16:0	16.00	14.4	15.6	15.8	13.8	18.2	14.8	19.0
15	16:1n-7	16.36	5.0	5.7	5.5	1.6	4.3	2.7	5.2
16	iso-17:0	16.48	tr	0.3	tr	2.1	1.3	0.8	1.5
19	17:1	17.35	0.4	0.3	0.2	/	0.4	0.5	0.4
20	iso-18:0	17.58	1.1	1.2	1.1	0.7	0.4	0.9	0.4
25	18:0	18.00	2.4	2.3	2.3	1.5	2.6	3.3	2.0
26	?	18.19	0.5	0.6	0.5	0.5	0.4	0.3	0.4
27	18:1n-9	18.28	5.0	5.3	5.4	1.7	3.6	2.8	4.1
28	18:1n-7	18.34	5.6	5.0	5.5	1.7	1.5	1.3	1.6
29	18:1n-5	18.44	tr	0.4	tr	0.3	tr	tr	tr
30	18:2n-9	18.68	0.7	1.2	1.0	1.0	0.4	0.3	0.5
31	18:2n-6	18.76	1.4	1.5	1.5	0.9	1.7	1.5	1.9
32	18:3n-6	19.08	0.3	0.3	0.2	0.3	0.4	0.4	0.5
34	18:3n-3	19.42	2.8	3.4	3.2	2.0	1.3	1.1	1.4
36	18:4n-3	19.76	4.0	5.8	5.0	7.4	3.6	3.2	4.0
38	20:0	20.00	0.9	0.8	0.8	0.8	0.6	0.8	0.6
39	?	20.18	4.1	4.0	4.1	4.0	4.7	5.9	4.6
40	20:1n-9	20.24	3.2	2.3	2.9	3.5	4.7	5.9	4.4
41	20:1n-7	20.31	1.3	1.0	1.2	0.7	0.4	0.4	0.4
42	20:2n-5, 11	20.41	2.2	2.4	2.4	4.0	3.8	3.5	4.4
/	20:2n-5, 13	20.44	0.8	0.9	0.8	1.4	0.6	0.5	0.7
45	20:2n-6	20.71	1.4	0.8	1.0	1.4	1.9	2.6	1.7
46	20:3n-9	20.77	0.5	0.7	0.6	0.9	0.5	0.6	0.5
47	20:3n-5, 11, 14	20.88	tr	tr	tr	tr	0.7	tr	tr
48	20:3n-6	20.99	tr	0.3	tr	0.9	0.6	0.6	0.6
49	20:4n-6	21.77	8.1	6.4	7.3	9.5	13.5	16.7	13.1
50	20:3n-3	21.37	1.0	0.7	0.8	2.4	1.4	2.0	1.1
52	20:4n-3	21.65	1.3	1.5	1.4	3.7	1.0	1.1	1.0
53	20:5n-3	21.92	11.2	9.6	10.3	12.0	8.3	12.1	6.6
54	22:1n-9	22.17	1.5	1.5	1.6	2.5	2.0	2.0	2.3
55	22:2n-7, 13	22.39	0.8	0.8	0.7	1.2	0.7	0.7	0.7
56	22:2n-7, 15								
58	22:3n-6	22.76	tr	0.3	tr	0.5	1.2	0.4	0.3
60	22:4n-6	23.22	0.4	0.2	tr	0.3	0.6	0.5	0.4
63	22:5n-3	23.80	0.7	0.4	0.5	0.3	0.2	0.5	0.2
64	22:6n-3	24.09	4.6	2.9	3.5	0.3	0.2	0.3	0.2
	其 它		3.0	3.0	2.3	3.3	2.5	2.4	2.2
	∑饱和		28.2	30.8	30.6	29.2	32.9	27.2	34.6
	∑单烯		26.6	26.1	26.9	16.5	22.0	21.8	23.4
	∑n-3		25.6	24.3	24.7	28.7	16.0	20.3	14.5
	∑n-6		8.1	6.9	6.9	11.5	16.3	18.6	14.9
	∑n-5		7.6	7.9	7.8	9.9	10.2	10.2	10.1
	∑多烯		42.2	40.1	40.1	51.0	42.6	48.6	39.8

注: *1 见图 1, *2 指该组分含量<0.2%。

食物海带、裙带菜、石莼等的脂肪酸组成[Kaneniwa 等 1987] 进行了比较, 结果表明, 虽然在这些海藻中也存在上述 n-5 及 n-7 系列的脂肪酸, 但含量一般均低于 0.1%, 远远低于海胆中的含量。因此可以认为, 海胆脂质中的这些 n-5 系列脂肪酸, 虽然与其食物有一定关系, 但其

自身也能合成一部分。一般认为,生物脂质中特定脂肪酸的含量,可以间接反映该生物脂肪酸生物合成过程中有关酶类的催化活性。海胆中的 $n-5$ 系列脂肪酸是由其本身通过在 $n-5$ 碳原子上去饱和作用生成的。这也从一个侧面反映了海胆中的 $n-5$ 碳原子上的去饱和作用酶活性很强。而 $n-7$ 脂肪酸很可能是由 $n-5$ 系列脂肪酸通过延长两个碳链而生成的[Kaneniwa 等 1987]。海胆作为食品,其特异的 $n-5$ 及 $n-7$ 系列的脂肪酸对于人的生理意义如何尚未见报导,这也值得今后进一步探索。

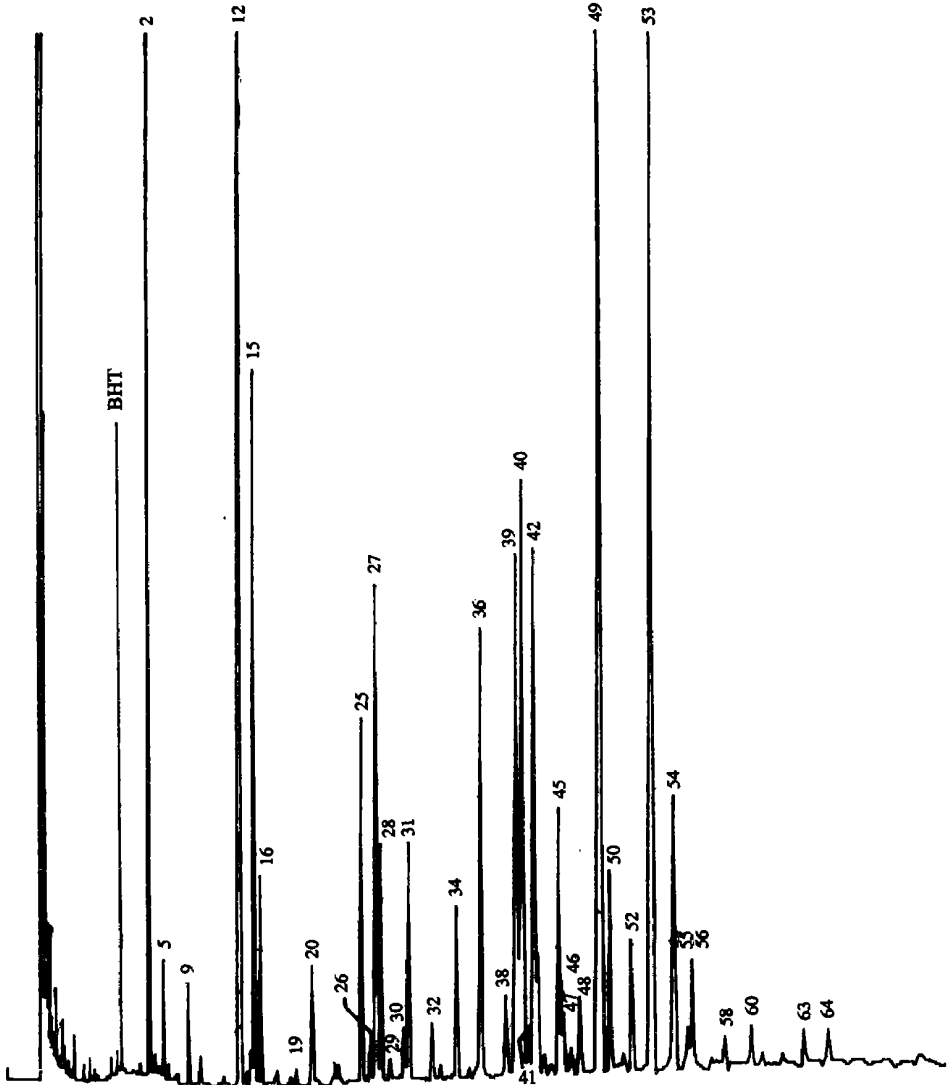


图1 虾夷马粪海胆性腺的脂肪酸甲酯的色谱图

Fig. 1 Gas-Liquid chromatogram of methyl esters of fatty acids in gonad of *Strongylocentrotus intermedius*

2.2 海胆脂肪酸组成的比较

尽管三种海胆的脂肪酸分布十分相似,但仍有些差异。在 Σ 单烯含量中,海刺猬为26.9%,明显高于光棘球海胆(16.5%)及虾夷马粪海胆(22.0%),其中16:1n-7、18:1n-7、18:1n-9均高于其它二者。三者的 Σ 饱和与 Σ 多烯含量十分接近。但在 Σ 多烯中,光棘球海胆的 Σ n-3含量达28.7%,而虾夷马粪海胆仅16%,其中前者的18:4n-3、20:3n-3、20:4n-3、20:5n-3均高于后者,二者22:6n-3的含量都很少(0.2%~0.3%),而海刺猬中可达4.6%~2.9%。 Σ n-6的含量虾夷马粪海胆为16.3%,高于光棘球海胆的11.5%和海刺猬的7.5%。由于光棘球海胆和虾夷马粪海胆同属于球海胆科,因此它们之间的脂肪酸组成比海刺猬更接近些。

比较海刺猬及虾夷马粪海胆雌雄个体性腺的脂肪酸组成,二者的结果基本相似。但可观察到雌体的 Σ 饱和略高于雄体,而 Σ 多烯、 Σ n-3、 Σ n-6低于雄体。具体来说虾夷马粪海胆雌体的20:5n-3仅为6.6%,雄体为12.1%,同样海刺猬雌体(9.6%)也比雄体(11.2%)低。在海刺猬中22:6n-3雌体(2.9%)也低于雄体(4.6%)。雌雄个体之间的这种差异还有待从生殖生理方面进行更深的研究。

另外,本文采用的是30米长的高极性FFAP毛细管气相色谱柱,对三种海胆的脂肪酸组成进行分析时,得到了比较满意的分离结果,与Takagi等[1986]用50米长的SP2300柱的分离效果极为接近。Takagi所分析的海胆采自日本海域,而我们所分析的海胆采自黄海北部大连海域,从各个脂肪酸组成的分布上来看还是十分相似的,当然由于海区不同,环境及食物等均存在着差异,因此各个脂肪酸的含量存在一定差异。

本研究由农业部“九五”渔业重点项目(渔95-B-96-07-01)和辽宁省科委项目(96805008)共同资助。

参 考 文 献

- 王子臣,常亚青. 1997. 经济类海胆增殖研究进展及前景. 海洋科学, 6: 20~22.
- 李淡秋. 1989. 中国20种海水鱼虾脂肪酸组成的分析研究. 水产学报, 13(2): 157~159.
- 李淡秋. 1991. 二十种淡水鱼虾脂肪酸组成的分析研究. 水产科技情报, 18(3): 73~76.
- 李烈英,于富才,李光友. 1994. 几种海洋生物高度不饱和脂肪酸的比较研究. 海洋学报, 16(1): 105~113.
- 李烈英,陈念红,孙作庆. 1995. 多棘海盘车幽门盲囊极性脂和脂肪酸组分的研究. 海洋科学, (5): 49~52.
- 张凤瀛,廖珏麟,吴宝玲等. 1964. 中国动物图谱,棘皮动物门. 科学出版社, 1~11.
- Ackman R G. 1987. Simplification of analyses of fatty acids in fish lipids and related lipid samples. Acta Med Scand, 222: 99~103.
- Christie W W. 1982. Lipid Analysis. 2nd eds Oxford; Pergamon Press. 22.
- Christie W W. 1988. Equivalent chain-lengths of methyl ester derivatives of fatty acids on gas chromatography: A reappraisal. J of Chromatography. 447: 305~314.
- Kaneniwa M, Takagi T. 1986. Fatty acids in the lipid of food products from sea urchin. Bull Jap Soc Sci fish, 52(9): 1681~1685.
- Kaneniwa M, Itabashi Y, Takagi T. 1987. Unusual 5-olefinic acids in the lipids of algae from Japanese waters. Nippon Suisan Gakkaishi, 53(5): 861~866.
- Metcalfe L D, Schmitz A A, Peaka J R, et al. 1966. Rapid preparation of fatty acids esters from lipids for gas chromatographic analysis. Analytical chemistry, 38: 514~515.

- Svetashev V I, Levin V S, Cham. et al. 1991. Lipid and fatty acid composition of holothurians from tropical and temperate waters. *Comp Biochem Physiol*, 98B(4): 489~494.
- Takagi T, Kaneniwa M, Itabashi Y, et al. 1986. Fatty acids in Echinoidea; unusual cis-5-olefinic acids as distinctive lipid components in sea urchins. *Lipids*. 21(9): 558~565.

STUDY ON LIPID AND FATTY ACIDS COMPOSITION OF THREE KINDS OF ECHINOIDEA' S GONAD

TONG Sheng-Ying, CHEN Wei, YOU Xue-Ce, LIU Huan-Liang

(Department of Aquiculture, Dalian Fisheries College, 116023)

ABSTRACT By means of FFAP capillary gas chromatograph column in this paper studied fatty acids composition in gonad total lipid of *Strongylocentrotus intermedius*, *Strongylocentrotus nudus* and *Glyptocidaris crenularis*, lipid contents were determined at the same time. Results showed that there are more than forty kinds fatty acid in those species of sea urchin, and their distributions were very similar. The main HUFA were 18:4n-3 (3.2%~7.4%), 20:4n-6 (6.4%~16.7%) and 20:5n-3 (6.6%~12.1%), general polyenoic acid content was 50% or so. In addition, very seldom n-5 and n-7 olefinic acids were discovered, for instance, n-5 series enoic acid, 18:1n-5, 20:1n-5, 20:2n-5, 11 and 20:2n-5, 13, total content was 7.6%~10.2%, n-7 series enoic acid were 22:2n-7, 13 and 22:2n-7, 15, their contents were rather low (0.7%~1.2%).

KEYWORDS *Strongylocentrotus nudus*, *Strongylocentrotus intermedius*, *Glyptocidaris crenularis*, fatty acid, gonad