

# 贻贝等六种软体动物磷脂的比较

林 洪 吕 青 Khalid Jamil 薛长湖 欧阳昌荣 王海英  
(青岛海洋大学水产学院, 266003)

**摘 要** 对紫贻贝、栉孔扇贝、褶牡蛎、杂色蛤、缢蛏、毛蚶六种贝类的磷脂作了比较研究,对它们的出肉率、总脂、中性脂、极性脂、磷脂及其组分、脂肪酸的组成做了检测分析。结果表明,六种贝类的磷脂特性有一定的差异,牡蛎中磷脂酰肌醇含量特别高。心磷脂只在牡蛎和毛蚶中被检出,毛蚶中只含 EPA,而无 DHA。六种贝类共同特点是磷脂酰胆碱与磷脂酰乙醇胺之和在 70% 左右。

**关键词** 贝类, 磷脂, 中性脂, 极性脂

## Comparison of phospholipids in six shellfish

Lin Hong, Lv Qing, Khalid Jamil, Xue Changhu, Ouyang Changrong, Wang Haiying  
(Fisheries College, Ocean University of Qingdao, 266003)

**ABSTRACT** In this report, phospholipids in six shellfishes (*Mytilus edulis*, *Chlamys farreri*, *Crassostrea plicatula*, *Philippinarum Ruditapes*, *Sinonovacula constricta* and *Scapharca subcrenata*) were studied in a comparative way. Offering meat rate, total lipid, neutral lipid, polar lipid, phospholipids, composition of phospholipids and fatty acid of six shellfishes were tested. The experimental results were as follows: the characteristic of phospholipids in six shellfishes had definite difference. The content of PI in Oyster was particularly higher. CL was only detected in Oyster and Blood clam. Only EPA but no DHA was found in Blood clam. The common characteristic of six shellfishes was that PC and PE were seventy percent of the content of phospholipids.

**KEYWORDS** shellfish, phospholipids, neutral lipid, polar lipid

贻贝、牡蛎、蛤蜊、扇贝、缢蛏、毛蚶同属于半鳃纲,软体动物门,是六种有代表性的海洋经济动物。我国贻贝年产量约 50 多万吨,占世界总产量的一半,以鲜销为主,也有干制品。扇贝在我国,尤其在山东省产量有上百万吨,其加工后的废弃物也有几十万吨,俗称扇贝边,至今仍未得到充分有效的利用。牡蛎的养殖量日益增多,仅青岛一地就有几十万吨,现加工品种仅有简单的冷冻产品。另外几种贝类如杂色蛤、毛蚶、缢蛏的深加工都没有大的突破,都以鲜销为主,限制了养殖的发展。

对其组织进行脂质分析比较,可评价其营养价值,研究其加工属性,丰富和完善贝类加工理论。从海洋生物中提取高不饱和脂肪酸,目前已成为研究热点,市场上也陈列了许多产品。DHA、EPA 具有益智、化血管、降低低密度脂蛋白、增强视力等多种功能,尤其在治疗高血脂症方面效果明显<sup>[1]</sup>。对贝类磷脂的基础研究报道很少,仅对贻贝干制品在储藏过程中脂质的成分的变化进行了研究<sup>[2]</sup>。

山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目(海洋生物活性脂的研究),1997 年-1999 年。

第一作者简介:林洪,男,1962 年 2 月生,教授。Tel: 0532-2032272, E-mail:fst@ouql.edu.cn

收稿日期:1999-03-30

# 1 材料与方法

## 1.1 材料

紫贻贝 (*Mytilus edulis* Linnaeus)、褶牡蛎 (*Crassostrea plicatula* Gmelin)、杂色蛤 (*Philippinarum Ruditapes* A R)、缢蛏 (*Sinonovacula constricta* Lamarck) 均于 10 月份取自青岛近海,毛蚶 (*Scapharca subcrenata* Lischke), 取自潍坊近海,活体运到实验室,去壳取肉,备用。栉孔扇贝 (*Chlamys farreri* J P) 取于青岛近海,活体运到实验室,去壳,去掉闭壳肌,取内脏裙边备用。

柱层析、薄层层析 G 型、高压液相色谱 YWQ-5 型所用硅胶均购自青岛海洋化工厂;标准脂肪酸为 Supelco Lnc 出品;标准磷脂中的磷脂酰乙醇胺 (Phosphatidyl ethanolamine, PE) 购自上海生化试剂厂;磷脂酰胆碱 (Phosphatidyl choline, PC)、磷脂酰肌醇 (Phosphatidyl inositol, PI)、心磷脂 (Cardiolipin, CL)、磷脂酰丝氨酸 (Phosphatidyl serine, PS)、溶血磷脂酰乙醇胺 (Lysc phosphatidyl ethanolamine, LPC) 购自 Sigma 公司。

## 1.2 方法

脂质含量的测定:取均匀样品 10g,加甲醇、氯仿参照文献[3]的方法提取总脂。三个平行样。

极性脂和中性脂的测定:45g 硅胶,装于直径 2.1cm、高 30cm 的层析柱中,以 10 倍柱体积氯仿洗脱中性脂,甲醇洗脱极性脂,分别收集,称重。三个平行样。

磷钼酸法测磷脂:参照文献[4]的方法。从总脂中取样品,消化比色,从标准曲线上查出磷含量,根据磷脂转换系数 25,换算成磷脂含量。同时做五个平行。

薄层层析(TLC):层析板用前于 120℃活化半小时,取总脂点样后,在展开剂中约 30~50min(氯仿:甲醇:水=65:25:4),乙酸铅磷酸溶液显色。

高效液相色谱分析(HPLC):参照文献[5]的方法。总脂中各磷脂成分含量在 1~3mg/mL 左右,用高效液相色谱仪(日立 655-15 型)分析,上机条件:硅胶柱(YWQ-5) 5 $\mu$ m,  $\Phi$  4.6mm  $\times$  25cm(干法填充),紫外可调分光光度计  $\lambda = 205\text{nm}$ ,流动相为乙腈:甲醇:磷酸(18:2:1.5),试剂 HPLC 专用。

脂肪酸成分分析:参照文献[2]的方法。脂质用 1mol/L KOH-甲醇皂化,再用 1mol/L HCl-甲醇酯化,用石油醚提取,HP5890II 型气相色谱分析脂肪酸的组成。色谱柱 Carbowax 20m(25m  $\times$  0.35mm),火焰离子检测器,柱温 198℃,检测温度 250℃,定性用标准脂肪酸的保留时间确定,定量用常规百分比方法计算。

# 2 结果与讨论

## 2.1 脂肪含量与出肉率

六种贝类脂质含量与文献[6]中食物营养成分表的数值相比较,都偏高 50% 以上,后者的脂质含量是用索氏提取法测量的。Folch 法适合于鱼、肉等鲜样的测定<sup>[3]</sup>,且对磷脂等极性脂的提取完全,而索氏抽提法只能提取出部分磷脂。除此之外,取样地点、季节、种类对测定结果也有影响,本文得到的结果都偏高。扇贝以内脏计重,如果加上闭壳肌,则出肉率达 45% 以上。牡蛎的壳很厚,缢蛏的壳很薄,这是造成出肉率偏低和偏高的主要原因(表 1)。

表 1 脂质含量与出肉率

| 贝类名称               | 出肉率 (%) | 脂质含量        |                    |
|--------------------|---------|-------------|--------------------|
|                    |         | (每 100g 组织) | 脂质含量 <sup>*1</sup> |
| 紫贻贝                | 28.7    | 2.13        | 1.7                |
| 栉孔扇贝 <sup>*2</sup> | 30.5    | 2.29        | 0.99               |
| 褶牡蛎                | 10.0    | 3.03        | 2.1                |
| 杂色蛤                | 20.5    | 1.56        | 0.7                |
| 缢蛏                 | 70.1    | 1.07        | 0.3                |
| 毛蚶                 | 36.8    | 1.46        | 1.0                |

注: \* 1 参考文献[4], \* 2 扇贝的出肉率以内脏计重。

## 2.2 极性脂与中性脂的分离

所获脂质可分为中性脂和极性脂, 中性脂是指整个脂肪分子的偶极矩接近零, 易溶于丙酮等极性小的有机溶剂, 而不溶于水。它的主要成分是甘油酸酯。极性脂的主要成分是磷脂和糖脂, 磷脂在其中约占了 70% 以上。极性脂易溶于极性大的有机溶剂中, 根据此性质可以将极性脂和中性脂分离开。在层析柱上用氯仿洗脱色素和中性脂后, 再用甲醇洗脱极性脂, 分离后结果见表 2。从表 2 可以看出, 六种贝类的极性脂、中性脂、磷脂含量及其在肉中和总脂中的比例都差别不大。

总体上看极性脂约占总脂的 25% ~ 45%, 磷脂约占总脂的 18% ~ 30%, 即磷脂在极性脂中占 70% 以上。其余部分是由糖脂和未知成分组成, 需做进一步探讨。用称重法和无机磷比色法两种不同方法检测磷脂会造成一些测量偏差。因为重量法所得数据中除磷脂外, 还包括了少许非磷脂成分的极性脂。无机磷比色法是根据磷脂的含磷量乘以卵磷脂的平均分子量得到的, 而磷脂中卵磷脂所占的比例不同, 且卵磷脂本身含量也有波动。这几种贝类化学总脂含量差别不大, 但每克组织中的磷脂含量相差极大, 最大值与最小值相差 2.08 倍。

据检测, 贮藏干贻贝中的磷脂含量比鲜活品中的低了约 5 倍<sup>[2]</sup>, 这是由于干品在加工与贮藏过程中, 磷脂被分解和发生氧化而造成含量降低。对海龙、海马磷脂含量的检测也得到了相似的结果<sup>[5]</sup>。

## 2.3 极性脂成分组成

### 2.3.1 薄层层析结果

经薄层层析图 1 得知, 极性脂中含有 PC、PE、PI、LPC 和一些未知成分, 贻贝中 PC、PE 所对应斑点较大, 其含量较大, 而 PI 和 LPC 的只出现既小且淡的斑点。最前沿有一个大的组分, 根据文献报道和经验推测, 该组分可能是磷脂酸。牡蛎与贻贝的极性脂组成基本相近, 而扇贝内脏的极性脂比较特殊, 只见到 PE 和 PC 有明显的斑点, 毛蚶和缢蛏用此方法没能检测出 PI, 缢蛏的 LPC 位置有两个斑点, 是一种成分还是两种成分, 尚需进一步探讨。用 TLC 可以方便快速地对磷脂组分进行定性分析, 但是检出极限要求很高, 象 PS 由于含量低, 在各种贝中均未检出, 这样就必须依靠 HPLC 来检测。

表 2 六种贝类脂类的组成及其含量

Tab. 2 The composition and content of lipids in six shellfishes

|               | 紫贻贝  | 扇贝边  | 牡蛎   | 杂色蛤  | 缢蛏   | 毛蚶   |
|---------------|------|------|------|------|------|------|
| 中性脂/总脂 (%)    | 43.5 | 63.8 | 59.0 | 64.5 | 52.5 | 51.8 |
| 极性脂/总脂 (%)    | 38.5 | 30.2 | 30.4 | 25.3 | 45.7 | 45.0 |
| 极性脂/肉重 (mg/g) | 7.58 | 6.08 | 9.17 | 5.43 | 3.93 | 6.01 |
| 磷脂/肉重 (mg/g)  | 4.70 | 4.82 | 5.36 | 4.90 | 2.57 | 3.73 |
| 磷脂/总脂 (%)     | 22.1 | 21.0 | 17.9 | 31.4 | 24.0 | 25.5 |

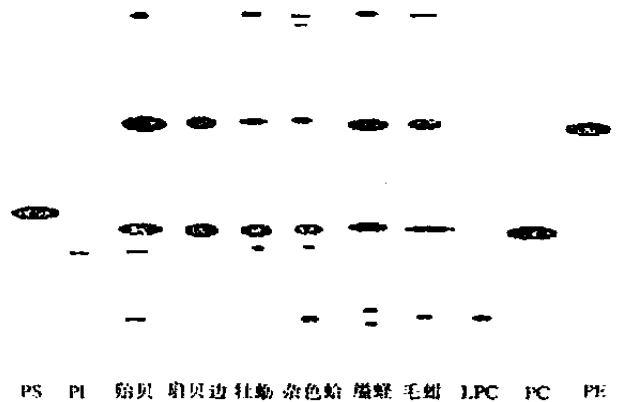


图 1 贻贝等极性脂的 TLC 图谱

Fig. 1 The thin layer chromatograph of polar lipids in six shellfishes

### 2.3.2 高效液相色谱法结果

高效液相色谱法具备高效、高速、高灵敏度等优点。综合前人工作,本实验用自装的硅胶正相柱,建立一个检测体系,结果见表3。从HPLC图谱的峰面积可得出各种磷脂组分的确切含量,表3中所列的六种磷脂是最常见的也是含量最多的几种,另外几种磷脂是溶血脑磷脂和鞘磷脂,由于含量少,未做研究。六种贝类中PC含量最多,PC与PE之和在64%~85%,但在扇贝边中却高达90%以上,这是因为所取原料主要是内脏造成的。在牡蛎中PI含量特别高,同时PC含量较低。CL只在牡蛎和毛蚶中被检测出来,在另外四种贝类中含量甚低,都在检测极限之下。

表3 磷脂各组分在组织中的含量及其在磷脂中的比例

Tab. 3 The content of compositions of phospholipids in tissues and the rate in phospholipid

|     | 紫贻贝   |       | 扇贝边   |       | 牡蛎    |       | 杂色蛤   |       | 缢蛏    |       | 毛蚶    |       |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|     | mg/g  | %     | mg/g  | %     | mg/g  | %     | mg/g  | %     | mg/g  | %     | mg/g  | %     |
| CL  | -     | -     | -     | -     | 13.0  | 3.03  | -     | -     | -     | -     | 12.5  | 2.78  |
| PI  | 24.5  | 4.24  | 3.00  | 0.62  | 35.0  | 8.15  | 8.00  | 1.76  | 16.5  | 3.27  | 7.5   | 1.69  |
| PS  | 10.5  | 1.82  | 3.00  | 0.62  | 7.5   | 1.75  | 1.00  | 0.22  | 8.00  | 1.59  | 2.00  | 0.44  |
| PE  | 117.0 | 20.33 | 120.5 | 24.90 | 136.0 | 31.66 | 125.5 | 27.64 | 165.0 | 32.70 | 182.0 | 40.49 |
| PC  | 252.5 | 43.90 | 344.0 | 71.07 | 144.5 | 33.64 | 259.0 | 57.05 | 238.0 | 47.17 | 203.5 | 45.27 |
| LPC | 64.5  | 11.20 | 4.0   | 0.83  | 37.0  | 8.61  | 58.0  | 12.88 | 28.5  | 9.12  | 19.5  | 8.54  |
| 总和  | 469.0 |       | 474.5 |       | 373.0 |       | 452.0 |       | 456.0 |       | 427.0 |       |

与海龙海马相比,贝类的PE含量较多;相反贝类中LPC含量甚低,而在海龙海马中LPC含量高达磷脂总量的20%~40%<sup>[5]</sup>。这可能是由于在加工过程中磷脂酶A1或A2将磷脂中的一个脂肪酸水解下来所造成的。

每种贝类磷脂中各组分的含量有所差别,但磷脂的总量差别并不显著,说明磷脂在各种生物体中的含量是稳定的。用HPLC测量不利的一面是不能查出磷酸酰甘油、磷脂酸等磷脂成分,原因是它们的洗脱保留时间太短,进到了溶剂峰中不容易被测出,由于含量少,在TLC板上也不易被肉眼察觉。

### 2.4 极性脂不饱和脂肪酸的成分分析

表4中列出了贝类脂肪酸的百分比组成,与陆生动植物脂肪酸最大的不同在于其高不饱和脂肪酸含量很多,以廿碳五烯酸(EPA)和廿二碳六烯酸(DHA)为代表,贻贝中的含量分别是7.49%和10.33%。与文献[2]报道的23.5%和13.1%相比,EPA相差很大,DHA相近。但比文献[6]中食物成分表的0.5%和5%高了许多,这与季节、品种、产地都有关系。

比较特别的是毛蚶,它只含有EPA,而没有DHA,食物成分表<sup>[6]</sup>中也未能测出DHA,它的主要脂肪酸是C<sub>16:0</sub>,含量占到了32.7%。这在海产品中是很特殊的。其它几种贝类的脂肪酸差别不明显。

总起来说极性脂的EPA和DHA的含量要高于中性脂,从分子结构上看,不饱和烃基长链更容易接在极性甘油脂的β位上。这在对贻贝<sup>[2]</sup>、灯笼鱼<sup>[7]</sup>、鱿鱼<sup>[8]</sup>、章鱼<sup>[9]</sup>、沙丁鱼<sup>[10]</sup>所做的实验中都得到了相似的结果。由此也说明了PL更易氧化。

六种贝类磷脂EPA与DHA之和分别是17.82%、25.63%、27.01%、19.41%、20.21%、7.03%,而现在作为大量提取磷脂的大豆和鸡蛋,它们的磷脂中EPA与DHA之和分别是1.4%<sup>[11]</sup>和5.6%~10.1%<sup>[12]</sup>。所以从低值的海产原料中提取的磷脂,具有不饱和脂肪酸含量较高的特点。

表 4 六种贝类极性脂脂肪酸成分表 (%)

Tab. 4 The content of fatty acid of polar lipid in six shellfish (%)

| 脂肪酸     | 紫贻贝   | 扇贝边   | 牡蛎    | 杂色蛤   | 缢蛏    | 毛蚶    |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 14:0    | 1.91  | 4.23  | 4.36  | 1.93  | 4.43  | 12.02 |
| 14:1    | 0.80  | 0.86  | 0.96  | 0.65  | 1.14  | 0.87  |
| 16:0    | 16.28 | 17.78 | 19.49 | 6.01  | 18.00 | 32.70 |
| 16:1    | 4.22  | 8.19  | 4.54  | 6.76  | 9.34  | 10.60 |
| 18:0    | 9.45  | 5.57  | 5.77  | 7.23  | 7.23  | 1.32  |
| 18:1    | 4.28  | 5.41  | 4.16  | 7.73  | 6.99  | 9.46  |
| 18:2    | 9.08  | 8.50  | 11.16 | 10.85 | 11.92 | 8.85  |
| 18:3    | 7.00  | 1.52  | 1.51  | 0.99  | 1.15  | 1.32  |
| 20:0    | 3.01  | 5.01  | 3.38  | 2.32  | 2.02  | 1.24  |
| 20:1    | 0.45  | 1.22  | 0.83  | 0.68  | 1.04  | -     |
| 20:2    | 6.83  | 2.93  | 2.83  | 5.95  | 0.13  | 2.87  |
| 20:3    | 0.71  | 0.09  | -     | 1.92  | 1.27  | -     |
| 20:4    | 6.56  | 4.02  | 1.64  | 1.84  | 3.45  | 2.56  |
| 20:5    | 7.49  | 17.29 | 19.94 | 7.16  | 9.30  | 7.03  |
| 22:0    | 1.54  | -     | 2.03  | -     | 0.11  | 3.01  |
| 22:2    | 2.39  | 0.51  | 0.89  | 1.19  | 0.19  | -     |
| 22:5    | -     | -     | 0.84  | 1.79  | 1.80  | -     |
| 22:6    | 10.33 | 8.34  | 7.07  | 12.25 | 10.91 | -     |
| EPA+DHA | 17.82 | 25.63 | 20.07 | 19.41 | 20.21 | 7.03  |

注: - 表示没检出。

## 参 考 文 献

- 1 李 璇, 郑建仙. 脂肪与心血管疾病相互关系最新进展及对食品工业的指导意义. 食品与发酵工业, 1998, 24(1): 74~ 79
- 2 Xue C H, Wang Y S, Li Z J. Changes in lipids of mussel during storage. J Fish Sci China, 1995, 2(4): 56~ 63
- 3 Folch J, Lees M, Sloane S G H. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. J Biol Chem, 1956, 218(1): 497~ 509
- 4 中国商检局编译委员会. AOAC 公定分析方法(第十五版). 北京: 中国科技出版社. 1990, 844
- 5 许益民, 陈建伟, 郭 成. 海马和海龙中磷脂成分与脂肪酸的分析研究. 中国海洋药物, 1994, 49(1): 14~ 17
- 6 中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所. 食物营养成分表. 北京: 人民卫生出版社. 1991, 90
- 7 Koning A J. Phospholipids of Marine origin, the octopus. J Sci Food Agric, 1972, 23(5): 1471~ 1475
- 8 Koning A J, Evans A A. Phospholipids of Marine origin, the lantern fish. J Sci Food Agric, 1991, 56(2): 503~ 510
- 9 Koning A J. Phospholipids of Marine origin, the squid. J Sci Food Agric, 1993, 61(1): 129~ 132
- 10 Bandara N M, Batista I, Nunes M L, et al. Seasonal changes in lipid composition of sardine. J Food Sci, 1997, 62(1): 40~ 42
- 11 温光源. 磷脂的特性和用途. 商业科技开发, 1994, 5(3): 11~ 16
- 12 范兴华, 裘爱泳. 卵黄中磷脂提取及纯化之研究. 无锡轻工业学院学报, 1993, 12(4): 298~ 305