

马氏珠母贝脂肪酸 和醚溶性成分的 GC-MS 分析

刘娟花¹ 纪丽丽⁴ 宋文东^{3*} 苗东亮¹ 李晓菲² 马孝甜¹ 安静波¹

(1. 广东海洋大学 食品科技学院 广东 湛江 524088; 2. 广东海洋大学 农学院 广东 湛江 524088; 3. 广东海洋大学 理学院 广东 湛江 524088; 4. 东华大学 环境工程学院 上海 200051)

摘要: 马氏珠母贝是目前中国用于海水珍珠生产的主要贝类。为了更好地开发利用马氏珠母贝贝肉, 利用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术, 对未插核和插核马氏珠母贝的贝肉脂肪酸和醚溶性成分进行了成分分析。结果显示: 未插核贝和插核贝的脂肪酸的种类没有差异, 都从中鉴定出了 13 种脂肪酸, 但各种脂肪酸的含量存在差别, 未插核贝的 SFA、MUFA 和 PUFA 的含量分别为: 34.51%、14.31% 和 31.26%, 插核贝中 SFA、MUFA 和 PUFA 的含量分别为: 28.88%、8.47% 和 34.11%; 在未插核贝的醚溶性成分中鉴定了 38 个化合物, 在插核贝的醚溶性成分中鉴定了 37 个化合物, 在未插核贝中发现了角鲨烯的存在, 相对百分含量为 5.22%。鉴于脂肪酸中高含量的不饱和脂肪酸以及醚溶性成分中的活性物质的存在, 马氏珠母贝贝肉有很高的开发利用价值。

关键词: 马氏珠母贝; 脂肪酸; 醚溶性成分; GC-MS

中图分类号: Q176 文献标志码: A 文章编号: 1000-2286(2011)04-0791-05

A GC/MS Analysis of Fatty Acid and Ether-soluble Components in *Pinctada martensii* Flesh by GC/MS

LIU Juan-hua¹, JI Li-li⁴, SONG Wen-dong^{3*},
MIAO Dong-liang¹, LI Xiao-fei², MA Xiao-tian¹, AN Jing-bo¹

(1. College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China; 2. College of Agronomy, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China; 3. College of Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China; 4. School of Environment Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: *Pinctada martensii* is an important pearl-breeding shell for sea water pearls. In order to better develop and utilize the flesh of the *Pinctada martensii*, the fatty acid and ether-soluble components of *Pinctada martensii* flesh before and after pearl-nucleus-inserting were analysed by GC-MS. The results showed that: 13 fatty acids were identified in the *Pinctada martensii* flesh before and after pearl-nucleus-inserting, there was no difference in the fatty acids types between the two kinds of pearl-breeding shell, but the contents of fatty acids were different from each other, SFA, MUFA and PUFA in the flesh before pearl-nucleus-inserting were 34.51%, 14.31% and 31.26%, MUFA and PUFA in the flesh after pearl-nucleus-inserting were 28.88%, 8.47% and 34.11%; 38 compounds were identified in the *Pinctada martensii* flesh before pearl-nucleus-inserting,

收稿日期: 2011-01-20 修回日期: 2011-04-20

基金项目: 国家海洋局公益项目(200905021)、广东省海洋渔业[A2009003-018(c)]和广东省中国科学院合作项目(2009B091300121)

作者简介: 刘娟花(1986—), 女, 硕士生, 主要从事水产品加工及贮藏工程学和海洋应用化学的研究, E-mail: liujuanhua008@163.com; * 通讯作者: 宋文东 教授, 博士生导师, E-mail: songwd60@163.com.

and 37 compounds were identified in the *Pinctada martensii* flesh after pearl-nucleus-inserting, squalene was found in the flesh before pearl-nucleus-inserting. Thanks to the high level of unsaturated fatty acids and active substance such as squalene in the flesh, the flesh of *Pinctada martensii* has very high utilization value.

Key words: *Pinctada martensii*; fatty acid; ether-soluble components; GC-MS

马氏珠母贝 [*Pinctada martensii* (Dunker)] ,又称合浦珠母贝,隶属于软体动物门(*Mollusca* 双壳纲(*Bivalvia*),珍珠贝目(*Pterioida*) 珍珠贝科(*Pteriidae*) 珠母贝属(*Genus Pinctada*)^[1]。是目前中国用于海水珍珠生产的主要贝类,广泛分布于我国广东、广西和海南的沿海。马氏珠母贝肉是珍珠加工过程中产生的副产物,据统计,广东省收珠后的珍珠贝肉每年有约 2.5×10^3 t^[2],外加广西、海南,其数量更是惊人,当前收珠后的贝肉除少数直接食用外,一般作饲料,利用价值较低。目前对马氏珠母贝肉中的研究主要集中在对糖类、蛋白质、微量元素和一些生理活性物质的研究^[1-5],关于未插核和插核马氏珠母贝脂肪酸及醚溶性成分对比目前尚未见报道。脂肪酸是生物体内不可缺少的能量和营养物质,其中的不饱和脂肪酸具有重要的生理活性^[6]。本文对马氏珠母贝中插核贝和未插核贝的脂肪酸和醚溶性成分的进行了对比研究,旨在为合理开发利用马氏珍珠贝肉另辟新途径。

1 材料与方法

1.1 试验材料和仪器

试验材料来自雷州市流沙湾的养殖群体,贝龄2年,200只贝,100只贝于2010年4月进行人工插核手术,另100只贝不进行插核手术,放于同一水域中进行养殖,于2010年10月份采样进行试验。

仪器有筒式组织匀浆机, EV201型旋转蒸发仪(北京莱伯泰科仪器有限公司);QP-2010A型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司);Agilent 7500a型电感耦合等离子体质谱分析(美国,安捷伦科技)。

1.2 试验方法

1.2.1 脂肪酸的提取、甲酯化及测定 脂肪酸的提取:称取干燥粉碎后的马氏贝肉10g于三角瓶中,加入250 mL石油醚,然后超声处理一定时间,过滤,转移滤液,将得到的提取液用旋转蒸发仪浓缩,回收石油醚,得到软膏。

皂化甲酯化:称取上述所得的浓缩样品0.5g于试管中,加入4 mL 0.5 mol/L的KOH-CH₃OH于60℃水浴回流30 min至油珠消失,加入2 mol/L HCl酸化,待溶液pH为2时,加入乙醚进行萃取,得到油层,再加入2.5%的H₂SO₄-CH₃OH在60℃水浴中甲酯化1 h,然后加入乙醚、饱和盐水各2 mL,振荡萃取,取上层油层,加入2 mL乙醚重复萃取1次。将上述萃取液合并,加入无水MgSO₄过夜,次日用胶头滴管吸取上清液,将乙醚挥干,获得待测液,用QP-2010A型气相色谱-质谱联用仪进行检测。

脂肪酸成分的GC分析条件为:毛细管柱,氦气为载气,柱温:50℃,进样口温度:250℃,进样方式:分流进样,分流比:10:1,压力:53.6 kPa,总流量:24.0 mL/min,柱流量:1.00 mL/min,清洗流量:3.0 mL/min,柱温箱升温程序:50℃保持3 min后,以8℃/min升温至280℃,保持20 min;MS分析条件:EI离子源,电子能量70 eV,离子源温度:200℃;接口温度:250℃;扫描时间2~40 min,扫描质量范围20~500 u,质谱检测电压:1 000 V。

1.2.2 醚溶性成分的提取及测定 醚溶性成分的提取:称取新鲜贝肉70g左右,先用组织剪刀捣碎,然后再用筒式匀浆机匀成浆状,后加入150 mL的乙醚,置于超声波提取器中间歇超声60 min(每超声15 min,停歇5 min),过滤,转移滤液,加入无水MgSO₄过夜,次日用胶头滴管吸取上清液,将乙醚挥干,获得待测液。

醚溶性成分的GC分析条件为:柱温:50℃;进样口温度:250℃;进样方式:分流进样,分流比:20:1;压力:53.6 kPa;总流量:24.0 mL/min;柱流量:1.00 mL/min;清洗流量:3.0 mL/min;柱温箱升温程序:50℃保持1 min后,以10℃/min升温至280℃,保持30 min;MS分析条件:EI离子源,电子能量70 eV,离子源温度:200℃;接口温度:250℃;扫描时间2~40 min,扫描质量范围20~500 u,质谱检测电压:1 000 V。

2 结果分析

2.1 未插核贝和插核贝中脂肪酸组成的对比分析

如表 1 所示,共鉴定了 13 种脂肪酸,其中饱和脂肪酸 5 种,分别为十四烷酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸,未插核贝的饱和脂肪酸占总含量的 34.51%,插核贝的饱和脂肪酸占总量的 28.88%;单不饱和脂肪酸 3 种,分别是 9-十六烯酸、油酸、1-二十烯酸,未插核贝和插核贝的单不饱和脂肪酸含量分别占总量的 14.31% 和 8.47%;多不饱和脂肪酸为亚油酸、8,11-二十碳二烯酸、花生四烯酸、EPA、DHA,未插核贝和插核贝分别占总量的 31.26% 和 34.11%。

表 1 未插核和插核马氏珠母贝肉脂肪酸组成

Tab. 1 The components of fatty acid in *Pinctada martensii* flesh before and after pearl-nucleus-inserting and their relative contents

序号 Number	脂肪酸 Fatty acid	保留时间 /min Retention time	相似度 /% Similarity	相对百分含量/% Relative content	
				未插核 Not pearl-nucleus inserting	插核 Pearl-nucleus inserting
1	十四烷酸	19.220	96	4.02	2.51
2	十五烷酸	20.592	96	0.62	0.22
3	十六烷酸	21.889	95	21.26	21.14
4	9-十六碳烯酸	21.619	94	6.78	3.07
5	十七烷酸	22.676	90	2.06	1.17
6	十八烷酸	24.314	97	6.55	3.84
7	8,11-十八碳二烯酸	23.938	90	1.26	0.87
8	9-十八碳烯酸	24.080	97	3.92	1.81
9	9,12-十八碳二烯酸	23.818	94	2.03	2.36
10	11-二十碳烯酸	26.345	91	3.61	3.59
11	5,8,11,14-二十碳四烯酸	25.798	91	1.79	1.78
12	5,8,11,14,17-二十碳五烯酸	26.983	92	3.35	5.09
13	4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸	27.833	94	22.93	24.01
14	SFA			34.51	28.88
15	MUFA			14.31	8.47
16	PUFA			31.26	34.11

2.2 未插核贝和插核贝中醚溶性成分组成的对比分析

由表 2 可得出如下结果:从未插核贝中鉴定出 38 种醚溶性成分,含量最大的是脂肪酸类和酯类,分别占总量的 27.1% 和 8.14%,还含有烷烃类、醛酮类、醇类和其他芳香物质分别占总量的:3.7%、1.99%、1.34%、2.08%;从插核贝中鉴定出 37 种醚溶性成分,含量较大的是脂肪酸类和酯类,分别占总量的 37.35% 和 4.73%,其他烷烃类、醛酮类、醇类和其他芳香物质分别占总量的 0.34%、11.37%、10.06% 和 0.29%。

3 讨论

由表 1 可以看出,未插核贝的多不饱和脂肪酸的相对含量明显小于插核贝的多不饱和脂肪酸含量,多不饱和脂肪酸:亚油酸、花生四烯酸、EPA、DHA 都是人体必须脂肪酸。亚油酸具有降低血脂和胆固醇、减少动脉粥样硬化、抑制癌细胞生长和促进大脑发育等作用^[7]。花生四烯酸(AA)是胎儿脑发育的一种条件必需脂肪酸,在脑和神经组织 AA 具有促进脑生长发育的功能,而且其衍生物前列腺素(PGEZ)可通过调节下丘脑功能,刺激与生长有关的激素的释放,AA 可以调节血脂和血糖,预防心血管

疾病、有效地降低高血糖、高血脂和高胆固醇^[8]。DHA、EPA 具有促进脑和视网膜形成、延缓脑的衰老、抑制血小板凝集、减少血栓形成、降血脂、预防和治疗动脉粥样硬化、抗炎、抑制过敏反应、抑制肿瘤生长等作用^[9-12]。马氏珠母贝肉,特别是插核贝收珠后的贝肉当前收珠后的贝肉除少数直接食用外,一般作饲料,利用价值较低,完全与当前社会的环保理念最大限度的开发利用资源相违背,鉴于马氏珠母贝肉的不饱和脂肪酸含量这么高,有望开发成高价值的保健品。

表2 未插核和插核马氏珠母贝肉醚溶性成分组成及相对含量

Tab.2 The components of ether-soluble components in *Pinctada martensii* flesh before and after pearl-nucleus-inserting and their relative contents

序号 Num-ber	化合物 Chemical compound	相对百分含量/%		序号 Num-ber	化合物 Chemical compound	相对百分含量/%	
		Relative content				Relative content	
		未插核贝 Not pearl-nucleus inserting	插核贝 Pearl-nucleus inserting			未插核贝 Not pearl-nucleus inserting	插核贝 Pearl-nucleus inserting
1	2-甲基丁酸		0.35	29	茛菪素 I	0.45	
2	异戊酸	2.01	0.92	30	除虫菊素 I	0.94	
3	菊甲酸	0.37		31	邻苯二甲酸二辛酯	0.13	0.28
4	肉豆蔻酸	1.01	1.75	32	瓜瓜叶菊酯 II	0.28	
5	15 烷酸		0.55	33	除虫菊素	0.17	
6	17 烷酸	0.47		34	间苯二甲酸二辛酯	0.28	
7	棕榈酸	19.15	20.09	35	马来酸二丁酯		1.45
8	亚油酸	0.43	0.68	36	富马酸二丁酯		0.10
9	硬脂酸	2.24	5.98	37	对苯二甲酸二烯丙酯		2.0
10	18 碳-9-烯酸	0.85	2.99	38	水杨酸-2-乙基己基酯	0.08	
11	18 碳-6-烯酸		2.31	39	1-辛烯-3-醇		0.29
12	花生酸	0.57		40	2-己基-辛醇		0.18
13	花生四烯酸		1.73	41	2-乙基-1-十二烷醇		0.23
14	正癸烷	0.19		42	2-甲基-十一烷醇		0.40
15	正 11 烷	0.19		43	胆固醇	1.19	8.69
16	正 12 烷	0.79		44	二氢胆固醇		0.27
17	正 13 烷	0.53	0.06	45	2-己基-1-癸醇	0.15	
18	正 14 烷	0.73	0.11	46	正 14 醛		0.12
19	正 15 烷	0.47	0.18	47	正 15 醛	0.15	0.29
20	2,6,10-三甲基十二烷	0.21		48	正 16 醛	0.47	2.16
21	7,11-二甲基-3-亚基-4,6,10-十二碳三烯	0.37		49	硬脂烷醛	1.08	3.06
22	角鲨烯	5.22		50	顺-7-十四烯醛	1.76	
23	正己烷乙烯酯	0.58		51	(Z)-14-甲基-8-十六碳烯-1-缩醛	0.29	0.92
24	磷酸三丁酯	0.48		52	2,3-辛二酮		1.39
25	2,2,4-三甲基戊二醇异丁酯	0.88		53	(Z)-氧代环十七碳-8-烯-2-酮		1.67
26	邻苯二甲酸二异丁酯	2.82	0.6	54	萘		0.13
27	棕榈酸乙酯	0.71	0.3	55	3,5-二叔丁基苯酚	2.08	
28	硬脂酸甲酯	0.34		56	1-甲基萘		0.16

从表 2 可知,未插核贝和插核贝贝肉所含的化合物种类和数量存在显著差异,从未插核贝贝肉的醚溶性成分中鉴定出 38 种化合物,从插核贝贝肉的醚溶性成分中鉴定出 37 种化合物,未插核贝和插核贝相同的化合物只有 18 种,分别是正 13 烷、正 14 烷、正 15 烷、正 17 烷、异戊酸、肉豆蔻酸、顺-18 碳-9-烯酸、亚油酸、硬脂酸、棕榈酸、15 醛、16 醛、硬脂烷醛、(Z)-14-甲基-8-十六碳烯-1-缩醛、邻苯二甲酸二辛酯、棕榈酸乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、胆固醇。在未插核贝贝肉的醚溶性成分中发现了具有茛菪碱 I、除虫菊素 I、瓜瓜叶菊酯 II、除虫菊素 II 等具有神经毒性的杀虫剂,除虫菊素是菊科植物白花除虫菊和红花除虫菊的花中的一类有效成分,在贝体内还是第一次发现,这些天然杀虫剂具有易降解、无残留、气味清淡自然、无刺激性、毒性低等特点^[13]。在未插核贝中发现了角鲨烯,角鲨烯具有较强的生物活性,在血液中输送活性氧的能力很强,可增强机体生理功能,提高免疫力,还可帮助抵抗紫外线伤害,是性能优良的血液输氧剂和生物抗氧化剂,广泛应用于医药、美容、化妆品等各个领域^[14]。醚溶性成分中含量最丰富的是棕榈酸,棕榈酸制造的肥皂质硬,不易龟裂,去污能力强,在医药工业上软脂酸可制无味金霉素和氯霉素等^[15]。

综上所述,马氏珠母贝贝肉有很高的开发利用价值,可在医药、农业、化妆等行业开发出众多具有各种功效的产品。

参考文献:

- [1]章超桦,吴红棉,洪鹏志,等.马氏珠母贝肉的营养成分及其游离氨基酸组成[J].水产学报,2000,24(2):180-184.
- [2]吴燕燕,李来好,陈培基.马氏珠母贝肉营养液的研制及营养评价[J].上海水产大学学报,2000,9(4):313-318.
- [3]范秀萍,吴红棉,雷晓凌.珠母贝氨基多糖的分离纯化及其抗肿瘤活性的初步研究[J].中国海洋药物杂志,2005,24(2):32-36.
- [4]秦培文,纪丽丽,范润珍,等.黑壳病马氏珠母贝肉微量元素及挥发性成分分析[J].南方水产,2009,40(12):35-40.
- [5]张静,曹文红,郝记明,等.酶解马氏珠母贝残渣制备 ACE 抑制肽的工艺优化[J].食品科技,2009,34(5):114-116.
- [6]蒋冰飞,孙颖颖,王长海.营养盐对球等鞭金藻生长和脂肪酸含量及组分的影响[J].海洋通报,2007,26(5):56-61.
- [7]Fukuda N, Etoh T, Wada K, et al. Differential effects of geometrical isomers of octadecadienoic acids on ketogenesis and lipid secretion in the livers from rats fed a cholesterol-enriched diet[J]. Annals of Nutrition and Metabolism, 1995, 39(3):185-192.
- [8]Bell J G, Farndale B M, Bruce M P, et al. Effects of broodstock dietary lipid on fatty acid compositions of eggs from sea bass[J]. Aquaculture, 1997, 149(1):107-119.
- [9]Woodman R J, Mori T A, Burke V, et al. Effects of purified eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid on platelet fibrinolytic and vascular function in hypertensive type 2 diabetic patients[J]. Atherosclerosis, 2003, 166(1):85-93.
- [10]Mesa M D, Buckley R, Minihane A M, et al. Effects of oils rich in eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids on the oxidizability and thrombogenicity of low density lipoprotein[J]. Atherosclerosis, 2004, 175(2):333-343.
- [11]Newcomer L M, King I B, Wicklund K G, et al. The association of fatty acids with prostate cancer risk[J]. Prostate, 2001, 47(4):262-268.
- [12]Kremer J M. N-3 fatty acid supplements in rheumatoid arthritis[J]. Clin Nutr, 2000, 71(1):349-351.
- [13]张夏亭,聂秋林,高欣.除虫菊素的杀虫特性与作用机理[J].农药科学与管理,2003,24(2):22-23.
- [14]赵振东,孙震.生物活性物质角鲨烯的资源及其应用研究进展[J].林产化学与工业,2004,24(3):107-112.
- [15]唐有根.农副化工产品生产技术[M].长沙:中南工业大学出版社,1998:239-240.