

牡蛎综合利用的研究进展

Research developments in the general utilization of oyster

董晓伟, 姜国良, 李立德, 王 宁

(中国海洋大学 海洋生命学院, 山东 青岛 266003)

中图分类号: Q959.215 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2004)04-0062-04

牡蛎是中国著名而常见的贝类, 属于软体动物门(Mollusca), 瓣鳃纲(Lanellibranchia), 异柱目(Anisomyaria), 牡蛎科(Ostreidae)。粤、闽称蚝或蚶, 江、浙称蛎黄, 山东以北称蛎子或海蛎子。

牡蛎是一种营养价值很高的珍贵海产品, 为世界性的贝类, 目前已发现有100多种, 全世界濒海各国几乎都有生产。中国沿海所产的牡蛎约有20多种, 作为主要的养殖种类有近江牡蛎(*Crassostrea rivularis* Crould)、褶牡蛎[*Crassostrea plicatula* (Gmelin)]、长牡蛎(*Crassostrea gigas* Thunberg)、大连湾牡蛎(*Crassostrea talienwhanensis*)和密鳞牡蛎(*Ostrea denselamellosa* Lischke)等。日本的牡蛎大部分与中国相同, 欧美各国的牡蛎主要有食用牡蛎(*Ostrea edulis*)、美国牡蛎[*Ostrea (Crassostrea) virginica* Gmelin]、欧洲牡蛎[*Ostrea (Crypheu) angulata*], 其总产量在贝类中居首位。中国汉朝时即开始插竹养蛎, 至今已有2 000多年的历史。随着现代生物技术的发展及牡蛎综合利用价值重视程度的不断提高, 对于牡蛎的利用已不仅局限于海水养殖, 而已经从广度和深度上不断发展, 研究范围遍及分子、染色体、细胞、个体甚至群体水平; 内容涉及生药、养殖、生态、毒理、遗传和分子生物等诸多领域, 作者将对此予以简要综述。

1 牡蛎保健食品

作为一种常见的经济性养殖贝类, 牡蛎的药用和食用价值早已被人们所认识, 其味美肉细, 易于消化。干肉中含有蛋白质45%~52%, 脂肪7%~11%, 总糖19%~38%, 此外, 还含有丰富的维生素A, B₁, B₂, D和G等, 含碘量比牛乳或蛋黄高200倍。鲜蚝汤素有牛奶之称, 浓缩后称“蚝油”; 肉可鲜吃或制成干品, 即传统的名产品“蚝豉”。

蛎肉还有“养血, 补血, 滋阴”之功效, 《本草纲目》中记载了牡蛎治虚弱、解丹毒、止渴等药用价值。我国最早的药用专著《神农本草经》始载牡蛎等贝类中药7种, 具有敛阴、潜阳、止汗、化痰、软坚的功用。主治惊痫、眩晕、自汗、盗汗、遗精、淋浊、崩漏、带下、瘰疬等。根据文献报道, 牡蛎尚有制酸、降压、抗癌、抗衰老的作用。因此, 牡蛎在中国已由卫生部批准列为第一批既是药材又可作食品的保健品之一。随着现代生物技术的发展, 牡蛎作为保健食品的研究取得了更大的进展。

1.1 蛎肉营养成分分析

近年来, 牡蛎的生药学研究主要集中于其营养成分的分析方面。其中, 日本学者早在1987年就对牡蛎的干品所含营养成分进行了深入的研究并与其他海产品进行了比较。结果表明, 牡蛎肉中富含多种矿物质及微量元素, 其中钙含量为40~94.04 mg/g, 铁为5.50~8.00 mg/g, 硒为49.00 mg/g, 锌为22.54 mg/g。牡蛎肉(干品)提取物中牛磺酸含量为50.6 mg/g, 其含量仅次于薄壳乌蛤, 而远高于蚶、蛤、鱿鱼、海参等其他海产品。

国内研究者张红雨等^[1]对渤海湾密鳞牡蛎进行了较全面的营养成分分析。结果表明: 密鳞牡蛎具有富含牛磺酸(50 μmol/g)、锌、硒的特点; 低脂肪、低胆固醇, 含有一定量的高度不饱和脂肪酸(EPA+DHA占脂肪总量的20.4%), 无机盐、维生素含量

收稿日期: 2003-04-04; 修回日期: 2003-06-18

作者简介: 董晓伟(1978-), 男, 吉林梨树人, 在读硕士, 中国海洋大学海洋生命学院2001级研究生, 目前从事牡蛎壳的综合利用的研究工作, 电话: 0532-2031948, E-mail: dxwrcy@sina.com

也很丰富。吴成业等^[2]进行了太平洋牡蛎、僧帽牡蛎和近江牡蛎中游离氨基酸和牛磺酸的分析。三者中皆含有人体所有8种必需氨基酸,其中含量最高的都是赖氨酸,这对平衡国民膳食中氨基酸比例具有重要意义。三种牡蛎中牛磺酸的含量分别高达7.542, 4.388和3.591 mg/g,几乎超过其他游离氨基酸含量的总和。同时,发现牡蛎中游离氨基酸的含量随着季节的不同而异。

1.2 牡蛎保健品的开发

在诸多的牡蛎保健品中,归纳起来大致分为两大类:一是以牡蛎肉的提取物为主要成分的保健疗效品;二是以牡蛎壳为主要原料研制的保健品。

1.2.1 牡蛎肉提取保健品的开发

以牡蛎肉提取物开发保健食品,最初系着眼于其滋补强壮作用。目前,国内外研究者依据提取物的广泛生理活性,从不同疗效目的出发辅以亚油酸、维生素E、大豆卵磷脂等保健药物,开发出众多的保健品。从经济效益而言,利用较廉价之牡蛎肉制成提取物来开发保健疗效品,可使之大大增值。

牡蛎肉中含大量糖原,糖原是细胞进行新陈代谢的能源,补充糖原可改善机体心脏及血液循环功能,并能增进肝脏的功能且具有保肝作用。牡蛎中的糖原还可直接为机体吸收利用,从而能减轻胰腺负担,故对糖尿病十分有益。

牡蛎中高含量的牛磺酸,颇为营养学家及临床学者所重视。牛磺酸是一种含硫氨基酸,具有多种

生理活性。其对婴儿的视网膜和中枢神经的正常发育具有重要的生理作用。近年来的研究进一步表明,牛磺酸对人体的去毒、抗氧化、稳定生物膜功能和调节渗透压也有重要的作用。牡蛎肉提取物的医保效用很大程度上与牛磺酸有关。李珊等通过研究建立起了一整套从密鳞牡蛎中提取牛磺酸的有效方法,产品纯度可达98.5%,可作为食品添加剂使用^[3]。有此技术支持,以牛磺酸为主的保健疗效品,可望作为防止某些成人病、老年病的辅助性疗效品以及婴儿强化食品而见诸于世,并将产生良好的经济效益和社会效益。

1.2.2 牡蛎壳为主料的保健食品的开发

牡蛎壳的医疗功效早已为人们所重视,目前这方面的研究主要集中于活性离子钙的利用上。

2 牡蛎壳的综合应用

牡蛎以其味道鲜美、营养丰富而深受消费者喜爱,但在人们食用时,大量的贝壳作为垃圾丢弃。实际上牡蛎壳中含有90%以上的碳酸钙是一种宝贵资源,可应用于诸多领域,如医药、食品保健及制作各种添加剂等。

2.1 牡蛎壳成分分析

牡蛎壳由矿物质和蛋白多糖等有机物组成,矿物质以钙元素为主,钙含量为39.78%±0.23%,另有钠、钡、铜、铁、镁、锰、镍、锶等多种无机元素。牡蛎壳的物理构造为角质层、棱柱层、珍珠层组成,主要部分为棱柱层,叶片状结构,含大量

表1 龙骨与牡蛎壳中微量元素含量 (mg/g)

生物	铜	铁	锌	锰	锶	铬	镍	铅	汞
龙骨	26±0.26	370±1.70	75±0.50	120±1.00	62±0.45	2.1±0.02	10±0.02	10±0.28	10±0.10
牡蛎壳	23±0.06	270±1.00	80±1.45	120±0.75	62±0.10	2.2±0.01	24±0.26	3.2±0.02	3.0±0.16

表2 龙骨与牡蛎壳中氨基酸含量 (×10⁻² μg/g)

生物	甘氨酸	光氨酸	蛋氨酸	异亮氨酸	亮氨酸	酪氨酸	苯丙氨酸	门冬氨酸	苏氨酸
龙骨	6.21±0.44	87.58±1.74	69.98±1.01	17.27±0.39	21.03±0.41	10.18±0.06	70.25±0.68	0	0
牡蛎壳	101.09±0.14	39.97±0.13	32.12±0.15	99.93±0.56	52.06±0.11	28.31±0.23	55.43±0.39	186.05±1.06	49.23±1.43

生物	丝氨酸	谷氨酸	丙氨酸	缬氨酸	赖氨酸	组氨酸	精氨酸	脯氨酸
龙骨	0	0	0	0	0	0	0	0
牡蛎壳	82.78±0.17	78.65±0.77	45.89±0.12	56.98±0.66	46.26±0.37	22.82±0.44	55.53±0.45	34.72±0.51

2~10 μm 微孔,具有较强的吸附能力。由表1、表2(陈玉枝等^[5])可知,牡蛎壳各种成分、含量及其与龙骨的比较,牡蛎壳中各种微量元素的含量与龙骨近似,而大多数氨基酸含量则远远高于龙骨。

2.2 医药价值

牡蛎壳是一种传统的中药材,中国药理工作者在传统医学经验的基础上运用现代研究手段对其作了深入研究,发现其药效包括安神养心宁志、平肝熄风及平肝潜阳、化痰止咳、消虚火去内热等诸多方面。由表4、5可知牡蛎壳与龙骨均含有大量的钙与丰富的微量元素及多种氨基酸,因此,牡蛎壳有可能作为龙骨的替代药材^[4]。

2.3 牡蛎壳保健食品

就国内外开发的牡蛎壳保健产品而言,主要是依赖其所含之活性离子钙的生理活性,其具有:抗癌、防治糖尿病、防治佝偻病、治疗慢性肾功能不全致骨质疏松、防治皮肤过敏性疾患等功效。牡蛎活性离子钙的优点在于:首先,在酸性条件下可解离,服用后即可在胃中全部溶解并以钙离子(Ca^{2+})的形式存在,易于人体吸收,可满足补钙健身的需要,保持血液的酸碱平衡。其次,活性离子钙作为食品添加剂对原食品的色、香、味无影响,可直接强化各类食品,还可代替 NaHCO_3 或 Na_2CO_3 用于面制食品,达到中和酸和增加钙质的功效。再次,活性离子钙含钙量50%以上,可作为营养强化剂中的新钙源,且原料丰富,为增加人们膳食中钙的来源,是一条行之有效的新途径。因此,牡蛎壳活性离子钙成为保健品开发的热点。对于此类产品的开发,基于钙离子生理活性,可分为以下几方面:一是以钙离子的碱性保持体液呈弱碱性状态,从而达到抗癌抗衰老的目的。目前,国内研究者在此方面作了大量工作,主要集中于利用牡蛎壳提取各种活性离子钙^[5~7],以之作为食品添加剂等加到食品中制成富含钙质的适合儿童和老年人使用的保健营养食品。二是复合制成各种补钙剂,如“龙牡冲剂”“盖天力”等。周森麟等研究表明复方牡蛎合剂在动物体内的吸收利用以及在治疗佝偻病等方面均优于西药及其他补钙剂^[8]。

2.4 用牡蛎壳制作各种添加剂

2.4.1 饲料添加剂

牡蛎壳粉中不仅含钙量高,且又富含多种微量元素,能增加饲料营养成分和转化。在饲料中添加贝壳粉,可起到新陈代谢的促进作用。

2.4.2 肥料添加剂

牡蛎壳呈碱性,主要化学成分为碳酸钙,还有少量的氮、磷、钾等微量元素。故十分适用于做酸性土壤的肥料,对于缺乏石灰质的土壤,也有较好的肥效,又能起改良土壤的作用。此外,对农作物还能起防倒伏、风害、病虫害的抗性作用。用作肥料,除直接施用外,还可与其他农肥制成多元素复合肥料。

2.4.3 水泥添加剂

牡蛎壳含有95.5%的碳酸钙,而普通石灰石中的含量为80%,因此,可替代石灰石烧制贝壳水泥,又由于不含或极少含有生产中的有害物质,可制中标号和高标号的水泥。

2.4.4 涂料添加剂

在普通涂料中,添加适量的贝壳粉,能够防止涂料长霉,尤其是在容易长霉的地方使用这种涂料尤为合适。

2.4.5 土壤调理剂

利用牡蛎壳纳米级微孔结构含有的生物活性氨基多糖及特性蛋白,促进土壤微生物繁殖,改善土壤特性、生态结构,促进作物对养分的吸收,达到增产、改善品质的目的,并且具有无毒、无污染、无公害的优点,是一种极有前途的土壤改良和调理剂。

2.5 牡蛎壳中有机质研究

牡蛎壳被认为是由有机质通过生物矿化调节形成,即以少量有机质大分子(蛋白质、糖蛋白或多糖)为模板进行分子操作,高度有序地组合成无机材料的过程。因此对壳中有机质的研究是了解贝壳形成机理的关键^[9]。自1972年Crenshaw首次用温和的去钙化剂EDTA去钙化后,使壳中有机质大分子部分或完整地保留下来,开创了贝壳有机质研究的新领域。最近几年,对贝类分子生物学的研究使人们对牡蛎壳中有机质的成分和功能有了进一步的了解。

根据牡蛎壳有机基质的溶解性,其分为两大类:可溶性有机基质(Soluble matrix, SM)和不溶性有机基质(Insoluble matrix, IM)。软体动物壳SM的主要成分是酸性蛋白质和多糖。酸性蛋白质是一些中、小分子量的蛋白质,主要有两种不同类型:富Asp和富Ser及Glu(Gln)的蛋白质,前者多糖含量少,后者则结合较多多糖。SM蛋白质中的多糖,主要为硫酸多糖;壳IM是一些疏水并交联的成分,去矿化后不溶,由于其难溶性,除氨基酸分析外研究很少。一般认为IM主要是结合了少量 β -几丁质的蛋白质,也有报道这是一种结合了大量多糖的蛋

白多糖物质。SM中的主要氨基酸是 Asp, Glu, Gly 和 Ser/P (Ser), 其一级结构中都有 (D-X)_n 的重复序列, X 等于 Gly 或 Ser。IM 中则含有更多的 Gly, Ala 和疏水性氨基酸残基。SM 在壳形成中有两种功能——诱导晶核形成及调节晶体生长^[10]。

牡蛎壳SM中的贝壳特异性蛋白——聚天冬氨酸 [Poly(Asp), PAA, PASP], 是一种极具研究价值的蛋白质, 能激活磷酸二酯酶 (PDE), 也可充当钙调蛋白调节钙代谢, 即基质可能间接影响细胞的功能, 反过来又抑制钙化作用。聚天冬氨酸阻 CaCO₃ 垢的性能十分优秀, 从环境相容性角度考虑, PASP 的可生物降解性使其成为特别有价值的水处理剂。利用后的 PASP 可高效、稳定地被微生物、真菌降解为对环境无害的终产物, 作为阻垢剂特别适用于抑制冷却水、锅炉水及反渗透膜处理中的 CaCO₃, Ca₃(PO₄)₂ 的成垢^[11,12], 可以代替已有的聚阴离子的化工合成产物, 如聚丙烯酸等。国外近来将之作为新型环境友好型阻垢剂、消防用阻尼剂、洗衣粉分散剂、钻井液降粘剂及金属切削液、化肥添加剂、生物材料等加以研究, 国内此方面的研究仍较少, 且多局限于阻垢作用的研究^[13~15], 而聚天冬氨酸作为化肥增效剂, 能帮助作物更健康地生长, 产物更高, 并能改善土壤。如通过牡蛎壳制备 PASP 则可比传统的两种化学制备方法成本更低, 因此利用牡蛎壳制备 PASP 作为化肥增效剂必将产生良好的经济效益和社会效益。

通过现代分子生物学可获得较完整的蛋白质氨基酸序列, 使人们对贝类的有机质有了更深入的了解。但从cDNA序列推断的蛋白质序列来考虑蛋白质转录后的修饰作用, 它与实际壳中的蛋白质是否一致仍有待研究, 这将是今后牡蛎壳有机质研究的重要方向。

3 小结

牡蛎作为一种优质的海产养殖贝类, 不仅具有肉味鲜美的食用价值, 而且其肉与壳均可入药, 具有较高的药用价值, 其所含之牛磺酸和活性离子钙的开发利用已经展现了良好的前景。牡蛎壳也已经改变了其只能充当废品的角色, 并逐渐走向前台在医药食品、化工及农学领域得以充分的利用, 如其作为土壤调理剂的研究已经达到产业化水平且取得了较好的经济效益和社会效益。但是也应该清楚地认识到牡

蛎综合利用研究工作的诸多方面还需加强, 如牡蛎壳有机质尤其是贝壳特异性蛋白PASP的研究还处于起步阶段, 其研究价值并未得到最大程度的体现; 牡蛎的分子生物学研究还处于滞后状态, 需要进一步努力, 来发挥其先进高效的优势等等。相信在现代生物技术的推动下, 牡蛎的综合应用必将取得更大的成绩。

参考文献:

- [1] 张红雨, 王笃圣, 王正伦. 渤海湾密鳞牡蛎营养成分分析[J]. 中国海洋药物, 1994(4): 17-19.
- [2] 吴成业, 刘智禹. 太平洋牡蛎、僧帽牡蛎和近江牡蛎中游离氨基酸和牛磺酸的分析[J]. 中国畜产与食品, 1998, 5(6):258-259.
- [3] 李珊, 刘玉兰, 林伯群, 等. 密鳞牡蛎中牛磺酸的提取[J]. 青岛医学院学报, 1999,35(3):175-177.
- [4] 陈玉枝, 林舒. 牡蛎壳与龙骨成分的分析[J]. 福建医科大学学报, 1999, 33(4):432-434.
- [5] 王善飏, 翁珍慧, 何艳红. 从贝壳中制取柠檬酸钙[J]. 杭州师范学院学报, 1995(6):69-73.
- [6] 秦秀娟. 用贝壳制备醋酸钙[J]. 食品工业科技, 1996(3): 57-59.
- [7] 洪鹏志, 章超桦, 郭家辉, 等. 牡蛎壳制备活性钙[J]. 湛江海洋大学学报, 2000, 20(4):46-49.
- [8] 周森麟, 葛福平, 朱列伟, 等. 复方牡蛎补钙剂的动物实验研究[J]. 中国医药学报, 1998, 13(6):23-26.
- [9] 张刚生, 童银洪. 软体动物贝壳中的有机质研究进展[J]. 湛江海洋大学学报, 2000, 20(1):74-78.
- [10] 姜国良, 陈丽, 刘云. 贝壳有机基质与生物矿化[J]. 海洋科学, 2002, 26(2):16-18.
- [11] Low K C, Koskan L P. Synthetic polyaspartic acid and it uses[J]. Polym Master Sci Eng, 1993,69: 253-254.
- [12] Roweton S, Huang S J. Poly (aspartic acid):Sythesis, biodegraden and current applications[J]. J Envirnpolym Degrad, 1997,5(3):175-181.
- [13] 霍宇凝, 陆柱. 聚合物阻垢剂研究进展[J]. 水处理技术, 2000,26(4):199-202
- [14] 白艳. 聚天冬氨酸的合成进展及用途[J].应用化工, 2000, 29(3):1-2.
- [15] 霍宇凝, 刘珊, 陆柱. 新型水处理剂聚天冬氨酸的研究[J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(3):298-300.

(本文编辑: 刘珊珊)