

广西北部湾马尾藻脂肪酸组成的研究^{*}

韩丽君 范 晓 周天成 娄清香 张燕霞

(中国科学院海洋研究所)

海藻中含有大量的长链和不饱和度很高的脂肪酸 (Lovern, 1936)。由于海藻受生长环境的影响,其中脂肪酸特别是高度不饱和脂肪酸 (PUFA) 的组成与高等植物和淡水藻等有很大的区别,有许多值得研究和探讨之处,近年来已成为海藻化学研究的热点。应当指出的是,由于海洋动物自身不能合成 PUFA,其体内的 PUFA 是通过食物链从海藻中摄取的,所以可以认为海藻是海洋脂肪酸的原始生产者,也是研究不饱和脂肪酸的合成和转化的主要环节。

马尾藻是海洋中分布范围广且产量高的大型海藻,作者研究马尾藻脂肪酸的组成,不仅着眼于其理论意义,而且更注重它的实际应用价值。本文采用我国广西北部湾的马尾藻,利用气相色谱法 (GC) 较系统地分析测定了 8 种习见的马尾藻中脂肪酸的组分,就其不同种类中的含量分布、饱和及不饱和脂肪酸的存在比例等组成特点进行了研究,并与褐藻类的海带、红藻类的条斑紫菜以及绿藻类的孔石莼进行了比较,从而获得了马尾藻脂肪酸组成的基础数据,为开发利用这一宝贵资源提供了有效的理论依据。

一、实验材料与方 法

(一) 材 料

1. 叶托马尾藻 (*Sargassum carpophyllum*), 1992 年 4 月采自广西涠洲岛西拱手。
2. 粉叶马尾藻 (*S. glaucescens*), 时间、地点同上。
3. 发形马尾藻 (*S. capillifome*), 1992 年 4 月采自广西涠洲岛北港。
4. 软叶马尾藻 (*S. tenerrimum*), 时间、地点同上。
5. 涠洲马尾藻 (*S. weizhouense*), 采集时间、地点同上。
6. 亨氏马尾藻 (*S. henslowianum*), 1992 年 4 月采自广西龙门。
7. 粉叶马尾藻 (*S. glaucescens*), 1992 年 4 月采自广西龙门。
8. 弱枝马尾藻 (*S. kuetzingii*), 1992 年 4 月采自广西白龙尾。
9. 海带 (*Laminaria japonica*), 1992 年 7 月采自山东威海
10. 条斑紫菜 (*Porphyra yezoensis*), 1991 年 4 月采自山东青岛。
11. 孔石莼 (*Olva pertusa*), 1991 年 3 月采自山东青岛。

^{*} 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2411 号。
收稿日期: 1994 年 7 月 2 日。

上述样品用海水冲净后立即置于阳光下晒干,塑料袋密封保存。

(二) 实验方法

1. 粗脂肪的测定

采用索氏提取法。先将海藻样品粉碎后过筛,定量称重后于无水乙醚中提取 16 h。滤去不溶物,蒸发除掉提取液中的乙醚,残留物即为粗脂肪,经蒸发烘干后定量。

2. 脂肪酸的测定

采用气相色谱分析法。称取 2 g 样品于研钵中磨细,用甲醇和氯仿进行抽提,加抽提液一半体积的蒸馏水摇匀后置冰箱中 12 h。取下层有机相置于 50 mL 梨形瓶中,在真空旋转蒸发器上蒸干,称重后计算出总脂量。称重后的总脂加一定量的氯仿溶解,取部分总脂氯仿母液真空浓缩至干,加苯作反应介质,再加酯化试剂进行甲酯化反应。将反应液加少许蒸馏水,以正己烷萃取脂肪酸甲酯组分,真空旋转蒸干后再加少许氯仿溶解。以苯作层析剂,用硅胶板纯化脂肪酸甲酯,将硅胶板上的脂肪酸甲酯带刮下,用氯仿洗脱到 10 mL 梨形瓶中,进行旋转蒸干后,加氯仿定容。取 2 μ l 样品注射到气相色谱进样口中进行测定。气相色谱仪为 HP5880 型。色谱柱为石英毛细管柱 ($L = 25\text{m}$, $1D = 0.2\text{ mm}$, 膜厚 $0.2\text{ }\mu\text{m}$, Carbowax 20 M)。进样温度 240°C , 柱温 190°C , 检测器温度为 240°C , 载气流速为: 氮气 2.9 mL/min , 氢气 30 mL/min , 空气 430 mL/min 。化学试剂甲醇、氯仿、苯等均为分析纯,在使用前进行重蒸。

二、结果与讨论

1. 粗脂肪含量

由分析结果可知(表 1),作者所分析的 8 种马尾藻和绿藻类的孔石莼中的粗脂肪总

表 1 海藻中的粗脂肪含量(干重)

样品号	海藻种名	粗脂肪含量(%)
1	弱枝马尾藻 <i>Sargassum kuetzingii</i>	0.29
2	粉叶马尾藻(龙门) <i>Sargassum glaucescens</i>	0.44
3	亨氏马尾藻 <i>Sargassum henslowianum</i>	0.49
4	叶托马尾藻 <i>Sargassum carpophyllum</i>	0.65
5	粉叶马尾藻(涠洲岛) <i>Sargassum glaucescens</i>	0.56
6	发形马尾藻 <i>Sargassum capillifome</i>	0.46
7	软叶马尾藻 <i>Sargassum tenerimum</i>	0.52
8	涠洲马尾藻 <i>Sargassum weizhouense</i>	0.25
9	孔石莼 <i>Ulva pertusa</i> Kjellm	0.46
10	条斑紫菜 <i>Porphyra yezoensis</i>	0.18
11	海带 <i>Laminaria japonica</i>	0.86

量基本处于同一数量级;但同属褐藻类的海带粗脂肪含量却较高,这与国外一些学者的研

究结果相符,即海带中的粗脂肪含量约为马尾藻的两倍。

2. 海藻中的饱和脂肪酸

海藻中饱和脂肪酸相对总脂肪的百分比含量见表 2。十六烷酸(Palmitic acid, 16:0, 软脂酸)是所测海藻中的主要脂肪酸(30—60%),其中马尾藻中的一般含量为 33—50%,海带中的含量与马尾藻接近,为 43.95%。虽然马尾藻中的十六烷酸含量很高,但它们种类之间的差异却很大,如发形马尾藻中的含量为 33.412%,涠洲马尾藻则为 50.3%。Khotimchenko (1991)曾测定过世界不同海区 7 种马尾藻的十六烷酸含量,日本海马尾藻十六烷酸的含量为 22.4% (最低),南海中国近海为 37.7%。Handy and Dawes(1988)也作过类似的报道,所测红海中某些海藻的十六烷酸含量高达 53.6%,以上报道的结果与

表 2 海藻中饱和脂肪酸含量*

含量 (%) 脂肪酸	样品 种类	孔石 菵	条斑 紫菜	海带	弱枝马 尾藻 (龙门)	粉叶马 尾藻 (龙门)	亨氏马 尾藻	叶托马 尾藻	粉叶马 尾藻 (涠洲岛)	发形马 尾藻	软叶马 尾藻	涠洲马 尾藻
16:0		30.49	59.062	43.949	42.779	39.592	39.444	42.103	41.164	33.412	41.971	50.229
15:0		2090	—	0.386	—	0.0897	0.163	0.182	0.087	—	—	0.754
14:0		1.347	1.489	13.452	5.000	6.113	7.765	6.733	8.566	6.588	4.776	7.186
17:0		0.099	0.197	0.259	0.304	0.275	—	0.116	—	—	0.093	—
20:0		0.245	6.149	0.161	1.066	1.239	—	0.320	—	—	—	—
12:0		0.058	0.061	—	0.088	0.047	—	—	—	—	—	—
18:0		0.627	2.518	—	1.184	0.912	—	1.085	0.399	—	—	1.230
i-17:0		—	—	0.504	—	—	—	—	—	—	—	—
ai-15:0		—	3.667	—	4.083	3.233	2.350	1.702	0.845	1.234	1.773	0.782
ai-18:0		—	—	—	0.033	—	—	—	—	—	—	—
i-16:0		—	—	—	0.012	—	—	—	—	—	—	—

* 相对于总脂肪的百分比含量(下同)。

我们所测结果基本相符。虽然他们测定的时间、种类等均与我们的不同,但同样证实了十六烷酸是马尾藻中的主要脂肪酸,而且种类之间的差异很大。马尾藻中十六烷酸含量的差异,除了与它们本身的种类有关外,海区的温度、盐度、氮浓度、光度等环境因素都是引起差异的因素 (Kayama, *et al.*, 1985; Al-Hasan, R. H., 1990a; Pohl, P., 1979)。海藻中的另一种主要饱和脂肪酸是十四烷酸(Myristic acid, 14:0, 豆蔻酸)。马尾藻中十四烷酸的含量一般为 5—8.5%,其规律与十六烷酸基本相同。个别马尾藻中还含有十八烷酸(18:0),十二烷酸(12:0),二十烷酸(20:0),十七烷酸(17:0)和十五烷酸(15:0)等等,但含量均很低。

3. 不饱和脂肪酸

具有生理活性的高度不饱和脂肪酸在医学界被认为是一种有很高医用和药用价值的脂肪酸,具有调整血脂、抑制血小板凝集、提高生物膜液态性等生物活性 (Dyerbery, *et al.*, 1978)。

所测各种马尾藻中都含有 18 碳高度不饱和脂肪酸。(C₁₈PUFA),其组成主要为 18:2 ω⁶, 18:3 ω³, 18:3 ω⁶, 18:4 ω³ 以及单不饱和脂肪酸 18:1 ω⁹ 和 18:1 ω⁷ 等等,含量

表 3 海藻中不饱和脂肪酸含量

含量 % 脂肪酸	样品 名称	孔石莼	条斑 紫菜	海带	弱枝马 尾藻	粉叶马 尾藻	亨氏马 尾藻	叶托马 尾藻	粉叶马 尾藻	发形马 尾藻	软叶马 尾藻	溷洲马 尾藻
16:1 ω^9	—	—	—	—	—	13.207	6.514	8.659	9.146	6.774	7.414	—
16:1 ω^7	3.791	1.543	2.069	10.387	11.198	—	—	—	0.901	0.616	0.062	—
16:1 ω^5	1.157	1.891	0.207	0.9498	0.791	—	—	1.035	—	—	—	—
16:2	—	—	—	0.233	—	0.153	0.123	0.100	0.159	—	—	—
16:2 ω^6	0.482	—	0.091	—	0.221	—	—	—	—	0.110	0.040	—
16:2 ω^4	—	—	0.026	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16:3 ω^3	1.627	—	—	—	—	—	—	—	—	0.072	—	—
16:4 ω^3	7.367	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17:1	—	0.543	0.103	0.651	0.593	—	0.230	0.188	—	0.278	0.500	—
18:1 ω^9	12.469	10.275	25.302	17.192	16.720	15.641	15.873	14.227	13.221	15.447	16.262	—
18:1 ω^7	—	—	—	0.332	0.740	—	0.369	—	—	0.212	0.353	—
18:2 ω^4	—	—	0.624	0.150	0.138	—	—	—	—	—	—	—
18:2 ω^6	6.677	2.790	4.617	3.570	2.229	4.466	3.593	3.781	4.102	4.811	3.134	—
18:3 ω^3	16.330	—	1.113	0.472	0.208	1.113	1.679	2.190	5.158	2.946	1.584	—
18:3 ω^6	0.688	89.227	1.466	1.269	0.974	—	0.260	0.216	0.248	0.271	—	—
18:4 ω^3	8.725	—	1.313	0.179	—	0.290	0.815	1.203	3.494	1.687	0.671	—
18:4 ω^1	0.036	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20:1 ω^7	—	0.670	—	0.113	—	1.727	—	—	—	—	—	—
20:1 ω^9	—	—	—	0.094	—	—	0.979	—	—	—	0.842	—
20:1 ω^{11}	—	—	0.089	1.393	—	1.098	—	—	—	—	—	—
20:2	—	—	—	—	0.346	—	0.037	0.379	—	—	—	—
20:3 ω^3	1.366	1.060	1.403	0.809	0.901	—	0.038	—	—	0.042	—	—
20:3 ω^9	—	0.214	2.892	4.691	0.240	—	—	—	—	—	—	—
20:3 ω^6	0.440	—	—	—	0.064	0.415	0.823	0.714	—	—	—	—
20:4 ω^6	0.614	—	—	0.322	0.293	7.947	9.801	11.059	14.665	12.456	5.325	—
20:4 ω^3	—	—	—	—	—	—	0.612	0.550	—	0.691	—	—
20:5 ω^6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20:5 ω^3	0.603	1.023	—	2.121	3.773	1.132	1.523	2.460	3.501	1.920	—	—
22:1 ω^{11}	—	—	—	—	—	2.886	0.774	—	—	—	—	—
22:1 ω^9	—	—	—	—	—	—	1.884	—	2.588	2.008	1.992	—
22:1	—	—	—	—	—	—	—	1.493	—	—	—	—
22:5 ω^6	1.403	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20:1	—	—	—	—	2.265	—	1.357	1.027	1.206	1.043	1.077	—
16:1	—	—	—	—	—	0.401	0.549	—	—	—	—	—

约占总脂肪的 21—26%，其中有药效价值的 18:4 ω^3 存在较普遍。与其它种类的海藻相比，海带中的 18 碳 PUFA 含量明显高于马尾藻，但孔石莼更高，达 44.9%。不同种类的马尾藻之间也有差异，但悬殊不太大(表 3)。

值得重视的是，二十碳高度不饱和脂肪酸是一组与陆生植物差异较大的组分。在我们的测定结果中，多种马尾藻中的 20:4 ω^6 (Arachidonic acid, 花生四烯酸, AA) 和 20:5 ω^3 (Eicosapentaenoic acid, 二十碳五烯酸, EPA) 含量较丰富，其中 AA 为总脂肪含量的 5.3—14.7%，EPA 为 1.14—3.78%。作者所测的马尾藻中 AA 和 EPA 的含

量与 Khotimchenko (1991) 报道的结果基本相符,但有个别种类,如弱枝马尾藻和粉叶马尾藻中 AA 的含量极少,为 0.3% 左右。根据表 3 的实验数据,可将马尾藻的组成特点归纳为以下三点: (1) 所有测定的马尾藻都含有 EPA 和 AA,而同属褐藻类的海带几乎不含这两种脂肪酸; (2) 马尾藻中 AA 含量明显高于 EPA,两者相差 20—30 倍; (3) 同种类马尾藻在不同海区中 AA 的含量亦相差悬殊,例如生长在广西龙门和涠洲岛的同种粉叶马尾藻中 AA 的含量分别为 0.293% 和 11.05%,两者相差近 38 倍。上述特点的形成,以往很多学者都认为是环境因素引起的 (Kaneniwa, 1987),目前一些研究人员也认为海藻中脂肪酸的生物合成途径是高等植物中 α -亚麻酸 ($18:3\omega^3$) 和亚油酸 ($18:2\omega^6$) 去饱和和生成 (Harwood, 1988)。动物虽然不能合成亚油酸和 α -亚麻酸,但却可以通过代谢将摄入的上述两种酸分别转化为 AA 和 EPA (Gurr, 1992; Horrobin, 1992)。因此,作者也认为环境因素可能是引起脂肪酸含量变化的主要因素,但不会改变脂肪酸的组成。

三、结 语

(1) 在马尾藻脂肪酸的组成中,软脂酸($16:0$)和豆蔻酸($14:0$)是主要的脂肪酸,占总脂肪酸含量的 40—50%。

(2) 各种马尾藻中不饱和脂肪酸含量丰富。十八碳高度不饱和脂肪酸的组成种类比较齐全,有 $18:2\omega^6$, $18:3\omega^3$, $18:3\omega^6$, 以及单不饱和脂肪酸 $18:1\omega^9$ 和 $18:1\omega^6$ 等等,含量约占总脂肪的 21—26%。

(3) 马尾藻和海带中的 EPA 和 AA 组成明显不同,几乎所有测定的马尾藻中都含有可观的 EPA 和 AA,约占总脂肪的 9% 以上,而海带中几乎不含有这两种脂肪酸

(4) 马尾藻中的 AA 含量明显高于 EPA。

参 考 文 献

- 王唯玮, 1988, 海产油脂中心血管活性物质——高度不饱脂肪酸的提取分离技术和应用, 中国海洋药物, 3: 30。
吴越, 吴葆杰, 1987, 二十二碳六烯酸的生理作用, 海洋药物, 4: 26。
汉金, H. (彭新译), 1992, 二十碳五烯酸的丰富来源——扇贝肝胰中的甘油三脂, 中国海洋药物, 2: 44。
玛蒂金, B. K. *et al.* (陈光荣译), 1988, 脂肪组织中的 EPA, 中国海洋药物, 4: 53。
斯瑞娃斯它娃, K. C. *et al.* (杨晓虹译), 1986, 二十二碳六烯酸和亚油酸的抗聚集作用及改变花生四烯酸在血小板中的代谢作用, 海洋药物, 2: 58。
特姆赫特, *et al.* (陈光荣译), 1986, 富二十碳五酸(EPA)的鱼油对血脂渗析病人的血脂和血压的影响, 海洋药物, 1: 55。
Al-Hasan, R. H. and S. S. Radwan, 1990, Effect of salinity on the lipid and fatty acid composition of the halophyte *Navicula* sp.: potential in mariculture, *J. Appl. Phycol. Biol.*, 2: 215—222。
Bajpai, P. and P. K. Bajpai, 1992, Arachidonic acid by microorganisms, *Biotech. Appl. Biochem.*, 15: 1—10。
Gurr, M.I., 1992, Polyunsaturated fatty acid of the n-3 family nutritional and metabolic aspects, *Lipid Technology*, 4(6): 141—143。
Handy, A.E.A. and C.J. Dawes, 1988, *Bot. Mar.*, 31: 79。
Harwood, J.L., 1988, Fatty acid metabolism, *Ann. Rev. Plant. Physiol. Plant Mol. Biol.*, 39: 101—138。
Horrobin, D.F., 1992, Nutritional and medical importance of gamma-linolenic acid, *Prog. Lipid Res.*, 31(3): 163—194。
Kaneniwa, M. Y. and T. Takag, 1987, Unusual-5-Olefinic acids in the lipid of algae from Japanese

- waters, *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **53**(5):861—866.
- Kayama, M., N. Lijima, M. Kawahara, T. Sado, S. Araki and T. Sakuragic, 1985, Effect of water temperature on the fatty acid composition of potphyra, *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **51**(4):687.
- Khotimchenko, S. V. and V. L. Svetashev, 1987, Fatty acid of marine macrophytes, *Biol. Morya.*, **6**: 3—15.
- Khotimchenko, S. V., 1991a, Fatty acid composition of seven sargassum species, *Phytochemistry*, **30** (8):2639—2641.
- Khotimchenko, S. V., V. E. Vaskovaky and V. F. Prazhmenetskya, 1991, Distribution of eicosapentaenoic and arachidonic acids indifferent species of *Gracilaria*, *Phytochemistry*, **30**(1):207—209.
- Lovern, J. A., 1936, Fat metabolism in fishs. 9. The fats of some aquatic plant, *Biochem. J.*, **30**(22): 387—390.
- Pohl, P. and F. Zurheide, 1979, Fatty acids and lipids of marine algae and the control of their biosynthesis by environmental factors. In: *Marine Algae in Pharmaceutical Science*. Wallterde Gruyter, Berlin. New York, 473—523.

STUDIES ON THE COMPOSITION OF FATTY ACID IN SARGASSUM FROM BEIBU BAY, GUANGXI*

Han Lijun, Fan Xiao, Zhou Tiancheng, Lou Qingxiang and Zhang Yanxia
(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences*)

ABSTRACT

Gas chromatography method was used to determine the content of fatty acids in eight *Sargassum* species from Guangxi Beibu Bay for comparison with that of *Laminaria japonica*, *Porphyra yezoensis* Veda and *Ulva pertusa* Kjellm. The results were as follows: 1. The predominant saturated fatty acid in all *Sargassum* were palmitic acid (16:0) whose content was about 33—50% of total fatty acids. 2. The composition of C₁₈ polyunsaturated fatty acids (PUFA) in the *Sargassum* were more than that of *Porphyra yezoensis*. Main PUFA were Linoleic acid (18:2 ω^6 , LA) and Alpha-Linolenic acid (18:3 ω^3 , ALA) whose average content comprised 21—26% of total fatty acids. Eicosatetraenoic acid (Arachidonic acid, 20:4 ω^6 , AA) and Eicosapentaenoic acid (20:5 ω^3 , EPA) are useful for the human body and comprise 10% (average content) in *Sargassum*, 5.3—14.7% of them is AA, 1.14—3.78% is EPA. 3. The content of PUFA in *Sargassum* was higher than that in *Laminaria japonica* and the some as that in *Ulva pertusa* Kjellm. In these seaweeds studied *Porphyra yezoensis* has the highest PUFA content.

* Contribution No. 2411 from Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.