

海鮮食品中的固醇類和脂肪酸

陳聰松 譯

水產加工系

一、摘要

1984年3月美國國立心肺血液研究所(National Heart, Lung and Blood Institute 簡稱 NHLBI)宣佈一則歷經10年耗資1億5千萬美元的研究成果。研究指出心臟病的發生與高膽固醇(Cholesterol)有直接關連。多年來醫學界對膽固醇與心臟病的論題爭議不休，但確信最容易攝取的途徑是美國民眾長久以來的傳統進食習慣。因為大家都漠不關心，使得食品工業界不願投資去分析食物中的膽固醇。而今，國立心肺血液研究所做了這項明確的指示，這些分析資料將可做成為一套食物的食用指南和建議書。

一般民眾對膽固醇的漠不關心，在食品工業中遭受最嚴厲打擊的就是貝介類產業。一個偶然的機會，一位善意但不知情的醫師告訴其病患說不要吃貝介類，這對病人來說並非難事，他只要不去購買貝介類就好了。而這位病人當然也會轉告他的鄰居，如此，有關貝介類含高膽固醇的不實傳聞就這樣一傳十、十傳百的傳開來。

美國國家海洋漁業局 (National Marine Fisheries Service 簡稱 NMFS) 在全國各地的實驗室的研究顯示，貝介類的膽固醇含量的範圍頗廣，同時也顯示貝介類富含高度不飽和脂肪酸(Polyunsaturated fatty acids)，而且這些貝介類的脂肪含量確實都很低。何以貝介類一直被摒除於低膽固醇食物之外？

二、實驗方法

以氣相層析法(Gas chromatographic method)測定膽固醇含量以前，膽固醇是用沉澱法(Precipitation method)測量，而這些被沉澱下來的固醇類(Sterols)都是用重量秤取方法當做膽固醇含量。此項方法可適用於魚類和龍蝦及某些蟹類。因為其固醇類中幾乎100%都是膽固醇，如圖1所示以氣相層析法測定分離紅蟹脂

質的非皂化部分，大約有95%的總固醇類是膽固醇，其內插標準是膽鹼烷(5α cholestane)。牡蠣和蛤類歷來被列入黑名單，係因其固醇類是以沉澱秤重而發現含有高膽固醇。實際上只有約40%的沉澱固醇類是膽固醇。以氣相層析法測定軟體動物的固醇類顯示有多種固醇類如圖2。這是從硬殼蛤(*Mercenaria mercenaria*)分離所得的各種不同的固醇類，其主要固醇類係從進食藻類而來的植物固醇類。事實上軟體動物所含的膽固醇很少，在100g肉中僅約含50mg的膽固醇。

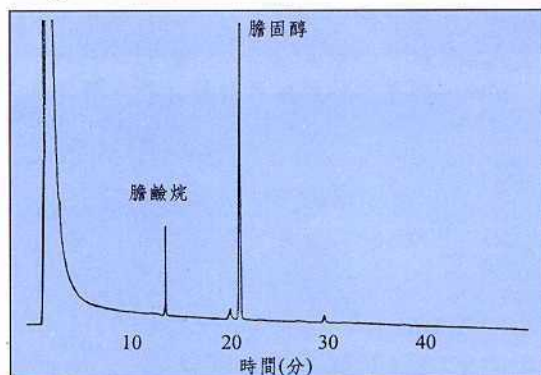


圖1 使用氣相層析法從紅蟹總甲基固醇(TMS)衍生物分離固醇類

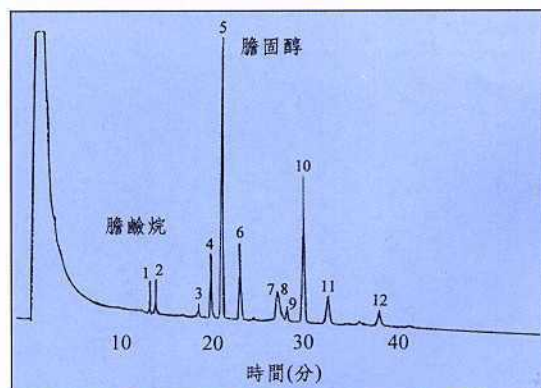


圖2 使用氣相層析法從硬殼蛤總甲基固醇(TMS)衍生物分離固醇類

在本實驗中固醇類的分析是以三重複直接皂化和萃取的方法進行，用2g的均質樣品，依 Kovacs et al. 方法處理，其試劑的容積則依照本試驗較大樣品規模加以調整。固醇類分析是採用惠普公司 HP 5880A 之氣液相層析儀 (Gas-liquid chromatograph 簡稱 GLC)，附設有一個火燄離子檢測器 (Flame ionization detector, 簡稱 FID)，使用玻璃管柱 (1.8m × 2mm) 填充 3% SE-30 於 gas chrom Q，使用粒徑 100–120 網目以分離和定量膽固醇。

為使鑑定固醇類部分有較好的解析度，在開口管柱 (WCOT) 內壁塗上 Poly S-176 以達分離固醇類的效果。其管柱溫度維持在 240°C，而其注入器和檢測器溫度分別為 225°C 和 300°C，其載氣 (Carrier gas) 為氮氣，分配比率 (Split ratio) 為 100:1。

脂質是用 Bligh and Dyer (1959) 的方法萃取，而脂質的皂化和甲酯化以分析脂肪酸是引用 Metcalfe et al. (1966) 的方法，而且甲酯化脂肪酸 (FAME) 係用 GLC 配備 FID 分析測定，其中 FAME 混合物是用一根 50m × 0.20mm WCOT 管柱塗上 Carbowax 20M 分離測定，而注入器和檢測器溫度則分別為 275°C 和 300°C，其管柱維持在 190°C 20 分鐘，並在程式控制下以每分鐘升溫 1°C 的速度升溫到 220°C，其載氣也是氮氣，分配比率為 100:1。

三、脂質組成分

對於海鮮食品來說，作怎麼樣的建議才是適當？是值得重視的問題。根據美國心臟協會 (American Heart Association) 的建議，男人每天攝取膽固醇量為 300mg，而女人則為 225mg。脂肪不要超過食物的 30%，且其脂肪以不超過 3 分之 1 以上是飽和脂肪為宜。從這觀點就可比較容易列出一般海鮮食品的脂肪組成表，但只能提供作為參考的約略數值。不像家畜、雞隻或其它陸上飼養供人類消費的動物一樣，魚類和貝介類受到其可利用之食物量所限制，因為魚類都是移動性並且在捕撈上岸前會受到許多食物、污染源及海水溫度的影響；而軟體動物則由於較難自由移動去尋覓食物，都會遭受周圍水域的影響，故其組成可隨漁獲季節而異。對任何一個種類而言，組成脂質部分的膽固醇和脂肪酸之脂肪含量，其變異比一般成分要大。因此從事水產食品產業的研究人員要特別努力

蒐集所有被分析種類的背景資料。圖 3 表示紫貽貝 (*Mytilus edulis*) 中膽固醇含量的季節性變化之研究，強調其數據隨季節而變化。再次強調，由於貝類的固著習性，其變化也許會更大。

動物的採樣部位也會影響脂肪分析結果，因為全身脂肪的分佈不均勻，例如魚類血合肉 (Dark meat)、腹翼及頸部比魚類其他部位之含脂量有較高的傾向，約高 5%。在多脂性魚類如鯖魚的大部分脂質通常是三酸甘油酯類 (Triglycerides)，而少脂性魚類則僅有很少的貯藏性脂肪 (Depot fat)，它含有大量的纖維性脂質 (Cellular lipids) 並含有大量的高度不飽和脂肪酸。有些種類之脂肪含量可隨漁獲季節變動高達 10%。

圖 4 指出一些海鮮食品的膽固醇含量，該數值是由國家海洋漁業局實驗室分析，報告顯示膽固醇值可能有 ±20% 的變異。如前所述，二枚貝之膽固醇含量極低，如圖中數值較低者所示，這些數值都是檢測 100g 煮熟部位所得的資料。

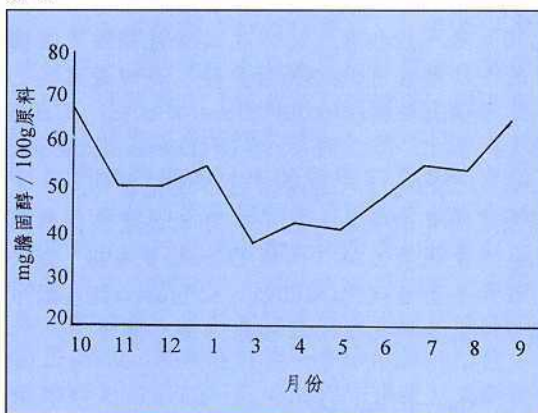


圖 3 紫貽貝膽固醇含量的季節性變化

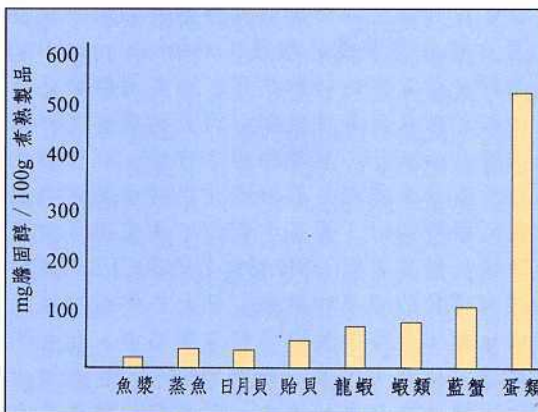


圖 4 各種貝介類的膽固醇含量

表1顯示某些海鮮食品與陸上動物可食用部分的膽固醇含量比較，當然這個表是太簡化了一些。龍蝦和蝦類的膽固醇含量已經被誤會而避食很久了（事實上比任何來自溶解的奶油要少），如今確認與雞肉或瘦肉漢堡相比它不再是高膽固醇的元兇，而且確實比牛排低很多。

與膽固醇有關的成分是飽和脂肪酸（如表1）。一個人只要多吃些高飽和脂肪酸的食物，就會使他一天的食物達到飽和脂肪的最大建議量。實質上貝介類並未改變其脂肪的飽和度，若魚類被加入此一菜餚，其調理方法必須加以改變，因為脂肪含量實質上隨水分的多寡而異，例如：在相同4兩裝魚肉中，原料鮭約有0.3g飽和脂肪，而燻鮭則含有1.4g飽和脂肪。

陸上動物、植物及海洋生物在脂肪酸組成上有很大的不同。蔬菜油都富含高度不飽和脂肪酸，但大部分的不飽和脂肪酸僅含兩個雙鍵。而動物油所含脂肪酸高達四個雙鍵，但卻都富含飽和脂肪酸。海洋生物所含脂肪酸可高達50%為不飽和者，諸如在某些蟹類發現有獨特的脂肪酸含有5個或6個雙鍵，其中最有名的是二十碳五烯酸(Eicosapentaenoic acid), C20:5 ω 3，和二十二碳六烯酸(Docosahexaenoic acid), C22:6 ω 3。這兩個脂肪酸在營養上的重要性雖仍有些爭論，但是在降低血液膽固醇的效果遠比蔬菜油的二烯類(Dienes)更有效。而且已確知多發性硬化(Multiple sclerosis)與人類中樞神經系統缺乏二十二碳六烯酸有關。

四、加工效果

水產食品之脂肪有多處不飽和的地方使得水產物容易遭受氧化酸敗(Oxidative rancidity)是海鮮食品工業的特殊問題，這些海鮮食品脂質的加工效果就是常被加以調查的項目之一，而海鮮食品有許多處理和加工方法。在一般文獻的營養參考值都是原料或煮熟的食品，很少有新近發展的加工產品，例如，國家海洋漁業局陳請美國農業部(USDA)修訂之50CFR“機械式採肉種類的標準和需求”已允許包括機械式採肉魚類加入香腸和香腸類似製品中。而且不像在雞、豬和牛肉中所發現的情形，在魚漿中的膽固醇沒有昇高的現象。圖5顯示用整尾魚或去頭及內臟魚製造的魚漿比魚排中膽固醇

表1 各種食物的總脂肪、飽和脂肪及膽固醇含量

食物	總脂肪 (g)	飽和脂肪 (g)	飽和率 (%)	膽固醇 (mg)
<u>早餐</u>	12	2.3	19	— ^a
<u>包含：</u>				
1杯加奶穀片				
2片烤麵包				
1杯牛奶				
1杯柳橙汁				
<u>午餐</u>	13	2.3	18	— ^a
<u>包含：</u>				
1塊火雞三文治				
1杯牛奶				
1個蘋果				
<u>晚餐</u>				
<u>包含：</u>				
8盎司瘦肉漢堡	23	11	48	200
8盎司牛 排	50	15	30	213
6盎司蝦 類	2	0.2	10	48
4盎司貽 貝	2	0.4	20	50
6盎司龍 蝦	2	0.08	4	93

a：未測

含量顯然較高，市面上帶皮魚片製成的鱈魚漿的膽固醇含量與家中烤魚片一樣。因為人工製造的海產品包括魚漿，在市場上產生許多來自消費者對營養上的質疑，因此，類似上述的研究必須繼續進行。

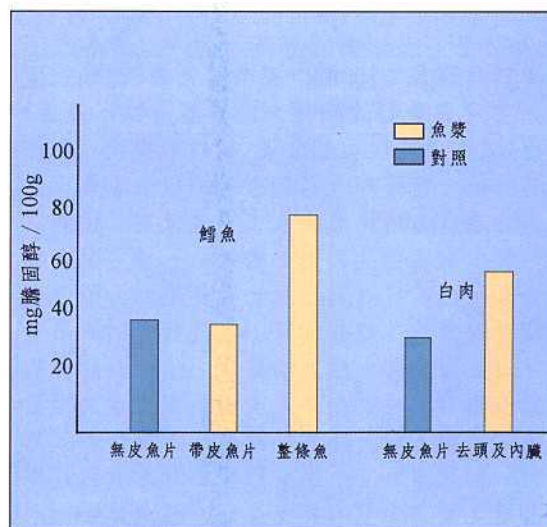


圖5 魚漿的膽固醇含量

蟹肉中膽固醇含量會受到從蟹殼取肉的方法所影響(如圖6)，該蟹肉係由甲殼、蟹腿、蟹鉗中用不同的方法採取，其中手動採肉法無需詳加說明，而滾輪式採肉法係簡單的用硬橡皮滾輪從煮熟部位擠出蟹肉，此外鹽水漂浮法(Brine flotation method)需將煮熟部位在鹽水溶液中遠心分離，並使蟹肉浮出液面，此種方式鹽溶液會破壞蟹肉的細胞膜。巴德機械公司(Baader)之機器的採肉方法是最徹底的，包括切割、碾壓等動作。上述方法應該也會導致細胞膜之破裂。此圖中的嬌娜蟹(Jonah crab)、岩蟹和紅蟹都是用手動採肉以資比較。

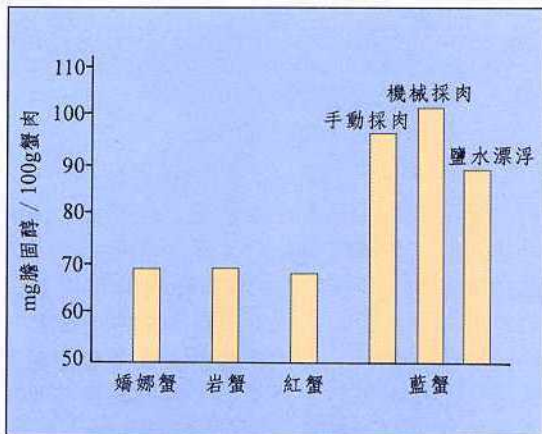


圖6 4種蟹類的膽固醇含量

罐頭並非新式加工方法，但是有些罐頭製品的膽固醇含量卻令人震驚，因為殺菌和滅菌無法減低罐製品的膽固醇含量，這也是預料中的事。然而始料未及的是貯藏期間水分沒有變化，罐頭蟹肉的膽固醇含量卻逐漸增高(圖7)。在貯藏末期分析的膽固醇原來就存在新鮮的蟹肉中，因為膽固醇是無法憑空製造的，且多出來的膽固醇也不是來自罐頭溶液。引用文獻資料可說明凍結或煮熟後膽固醇含量會稍為增加，但沒有指出水分含量的得失可說明此一現象。Krishnamoorthy等人認為膽固醇可能與蛋白質結合，經凍結與解凍或煮熟會破壞此項結合而釋放出膽固醇。為測試此一理論，在我們的實驗中把不同量的木瓜酵素(Papain)和硫酸十二烷基鈉(Sodium dodecyl sulfate)加到蟹肉中以達斷裂蛋白質結合來萃取更多的膽固醇，但這些新鮮蟹肉的膽固醇含量並不會改變，因此，這種增加的理由無法找出理由。假如確定這些額外膽固醇係來自蟹肉，無論是否與蛋白

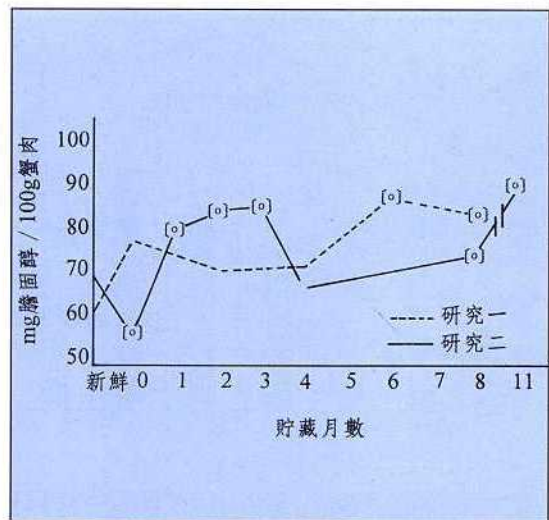


圖7 罐頭蟹肉膽固醇含量的貯藏效應

質結合，研究人員都要考慮現行膽固醇分析方法尚無法完全萃取製品的全部膽固醇，因此消費者所攝取的膽固醇應會比報告中所說的還要多。

調查罐頭製造時的脂質變化，是另一項新的發現。這些變化是發生在脂肪酸上。就營養而言，這種發現可能是很小的衝擊，但是像海鮮食品那樣容易腐壞的產品，則可以作為食物腐敗機制的線索。本試驗原來是要確定脂肪酸，尤其是高度不飽和脂肪酸，在殺菌和滅菌及製罐後的貯藏是否會受到影響，結果顯示脂肪酸組成並無變化，再分析總脂肪酸則獲得如圖8的結果。有些罐頭在殺菌或滅菌後立刻打開用以測定製罐過程是否會影響總脂肪酸，其餘罐頭則供試在不同時間測定罐藏期間對總脂肪酸含量的影響。罐頭製造流程的影響較小，如圖中零點的線條所表示，但事實上其總脂肪酸含量與時俱增。這樣會影響製品中飽和脂肪酸的計算，但不會影響高度不飽和脂肪酸與飽和脂肪酸的比例，因為其脂肪酸組成不變。如前所述，發現採取蟹肉的方法會改變這些蟹肉中的膽固醇含量，而採肉方法也會影響脂肪酸含量。當藍蟹罐頭樣品中總脂肪酸含量以線條圖由低而高排列(如圖9)，也顯示同樣從人工採肉到利用巴德採肉機加工處理過程中會增加脂肪酸含量，而殺菌或滅菌的樣品則無差異。這可能是酵素反應(Enzymatic reaction)的結果，而且這也會影響產品中飽和脂肪酸含量的計算。

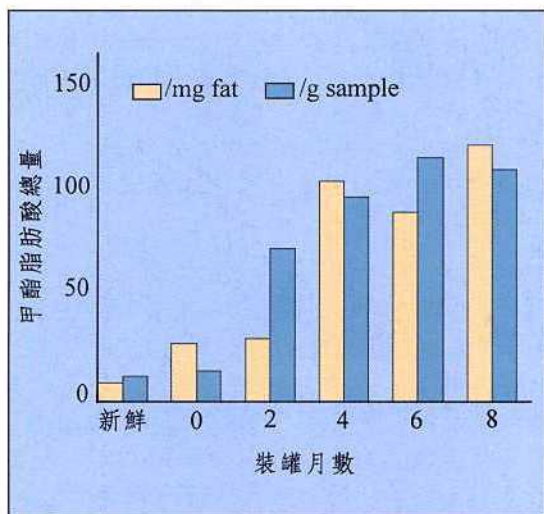


圖 8 罐頭蟹肉脂質部分甲酯脂肪酸含量的貯藏效應

坦白的說，最後這兩種試驗也許純屬奧秘，而且僅供反應機構做參考用，在營養上較不具重要性。然而它實際上已帶給研究營養領域的研究人員一些壓力，尤其在海鮮食品方面的研究者應該特別注意，就是簡單的脂質分析法也不很單純。對消費食品所做的分析數值應該公佈，而且其背景資料是定義脂質部分的基礎。

五、膽固醇分析方法之標準化

海鮮食品是一種優良的食品來源，它相對含有較低量的脂肪，且脂質部分提供獨特的高度不飽和脂肪酸，其成分中飽和脂肪酸僅佔總

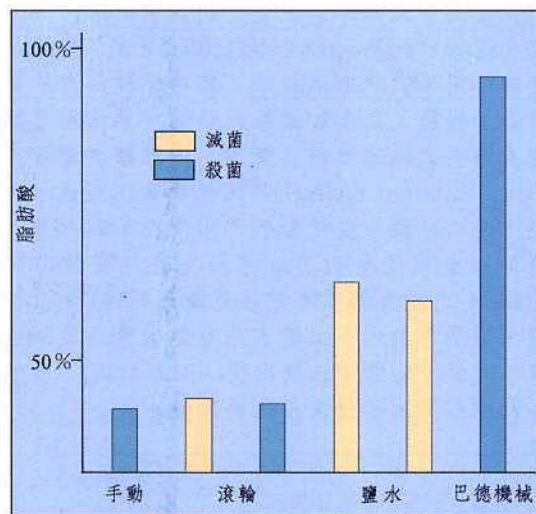


圖 9 罐頭蟹肉脂質部分甲酯脂肪酸含量與蟹肉採取法的貯藏效應

脂肪酸的25%。膽固醇含量通常都很低，如有可能的話，其膽固醇分析方法必須確定，因為不同種類在不同分析方法中發現有不明緣由的差異。對於那些出現膽固醇含量高的種類，在該食物被禁用以前，其實際上被消費的數量應依據食用部份加以估算。（因內臟等非食用部份的膽固醇含量很高）

註：本文譯自 Judith Krzynowek 所著之 *Sterols and Fatty Acids in Seafood, Food Technology - February: 61-68, 1985.*