



牡蠣殼萃取物在抗氧化及抑制 酪胺酸酶活性之研究

黃培安、吳純衡

水產試驗所水產加工組

據統計，牡蠣平均年生產量為 20,000 公噸以上，相對的所產生的牡蠣殼數量亦相當龐大，假設以 12% 的剝殼率計算，則每年的空殼重量高達 16 萬公噸以上。由於牡蠣殼的附加價值並不高，傳統都用來作為土壤改良劑或雞鴨飼料上 (表 1)，但是大部分多被任意丟棄，影響環境衛生及衍生環保問題，因此如何處理廢棄牡蠣殼是現階段必須重視的課題。

表 1 傳統牡蠣殼的利用

類別	利用途徑
水產	養殖池底質改良 循環用水濾材
農牧業	土壤肥料 農作物肥料 雞鴨飼料
其他	塗料或顏料 路基材料 手工藝品 育苗器具 水質緩衝劑 水質污染指標

牡蠣殼主要由三層結構組成，外層殼皮 (Periostracum)，可以抗酸性腐蝕。中層為碳酸鈣的方解石柱狀結晶所形成的稜柱層 (Ostracum, Prismatic layer)，此層為貝殼的主

要結構，貝殼的厚薄通常由此層決定，也是貝殼成長的重要軌跡。內層則為碳酸鈣的片狀霰石結晶及部分蛋白質所形成的珍珠層 (Hypostracum, Pearl layer)。牡蠣殼有 98% 以上為碳酸鈣，其餘為蛋白質及醣類，雖然這些物質僅佔 1—2%，但被認為具有連結組織、強化貝殼硬度的功能。再者，珍珠層應用在中醫用藥上已有多年的歷史，且被認為是美白及維持肌膚良好狀態的聖品。因此，針對牡蠣殼中的有機質進行萃取，並分析其抗氧化及抑制酪胺酸酶能力。希望能以科學方法推證珍珠層在傳統中醫用藥上之有效性，同時提昇牡蠣殼的附加價值以達環保減廢的目標。

現取與曝曬後牡蠣殼之萃取物成分比較

傳統建築業大多使用牡蠣殼製成的石灰當建料，因應而生的灰窯廠，成了牡蠣殼的主要「出路」，但隨著現代化的建築對石灰需求量的減少，灰窯廠紛紛關廠，這些難以處理的廢棄牡蠣殼就被大量堆放於空地，曝曬於陽光之下。由於所要萃取的物質為牡蠣殼中的有機質，因此本研究首先要究明者即為陽光長期的曝曬，是否會影響牡蠣殼有機質的萃取及生化特性。

將現取貝肉後之牡蠣殼與曝曬 6 個月後

之牡蠣殼清洗乾淨，分別以相同條件萃取其有機質，而後分析萃取物的可溶性蛋白、總醣量及 pH 值。結果顯示，現取與曝曬 6 個月後之牡蠣殼萃取物的可溶性蛋白及總醣量，會隨著萃取時間的拉長而增加，兩者之間呈現正相關。在可溶性蛋白部份，現取牡蠣殼之萃取物含量較曝曬 6 個月者來的高，但是在統計上並無顯著差異（圖 1）。在總醣量方面，則是以曝曬 6 個月後之牡蠣殼比現取者來的高些，但兩者亦無顯著差異（圖 2）。而在 pH 值上，兩種萃取液的酸鹼值皆介於 7.9—8.6，是屬於弱鹼性的萃取液，這是因為牡蠣殼主要是由鹼性的碳酸鈣所組成，因此在

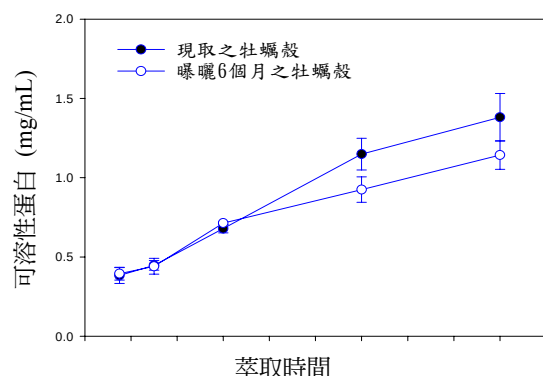


圖 1 現取與曝曬 6 個月後之牡蠣殼萃取物其可溶性蛋白之比較

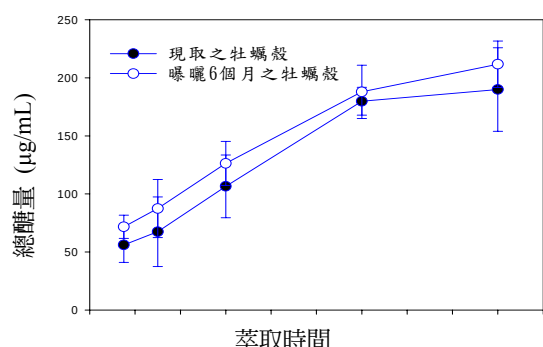


圖 2 現取與曝曬 6 個月後之牡蠣殼萃取物其總醣量之比較

萃取過程中會使萃取液呈現弱鹼性。綜上所述，可初步判定環境中的物理或化學變化，對於牡蠣殼中的有機質幾乎不會造成影響。

抗氧化能力分析

Liu 等 (2002) 及 Torita 等 (2004) 在日水誌發表，扇貝殼 (*Patinopecten yessoensis*) 中的有機質成分具有清除自由基的能力，當其可溶性蛋白濃度達 550 mg/mL 時，DPPH 自由基清除能力接近 50%。根據上述文獻，針對牡蠣殼有機質的抗氧化能力，進行 4 項實驗分析，包括 DPPH 自由基清除能力、SOD-like 活性、還原力及抑制亞麻油酸氧化能力。試驗結果顯示，牡蠣殼萃取物的濃度愈高，其 DPPH 自由基清除能力愈強，當可溶性蛋白量達 1.4 mg/mL 時，DPPH 自由基清除能力可達 40% (圖 3)。SOD (超氧歧化酶) 之生理作用為促使具有毒性的超氧陰離子 ($O_2^{\cdot-}$) 轉變成過氧化氫 (H_2O_2)，以減少對生物體的傷害；而在 SOD-like 活性分析上得知，其活性同樣與牡蠣殼萃取物的濃度呈現正相關，在可溶性蛋白量為 1.4 mg/mL 時，SOD-like 活性可達 15% 以上 (圖 4)。在還原力分析上，其還原力亦隨著牡蠣殼萃取物濃度上升，但在抑制亞麻油酸氧化上，並無明顯效果。因此推測牡蠣殼萃取物之所以具有良好的抗氧化能力，與其能提供氫電子的能力有關。

皮膚科專家 Perricone 指出，在陽光下持續照射 45 分鐘，皮膚中的天然抗氧化能力會損失 60—70%，因此需不斷的提供抗氧化物質，以免產生過多的自由基造成細胞傷害，這也是引起皮膚老化的主因之一。綜合上述的實驗結果，推測牡蠣殼萃取物為一種有效的天然抗氧化物，可應用於肌膚保養品中。

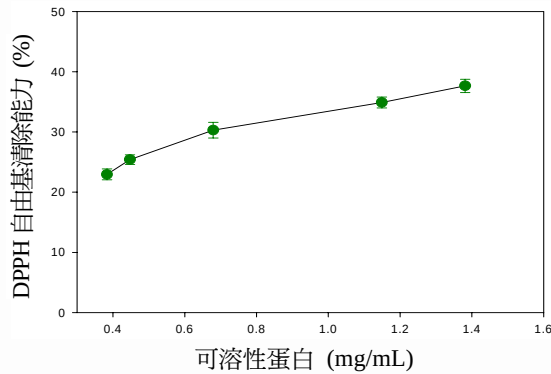


圖 3 不同濃度之牡蠣殼萃取物對 DPPH 自由基清除能力的影響

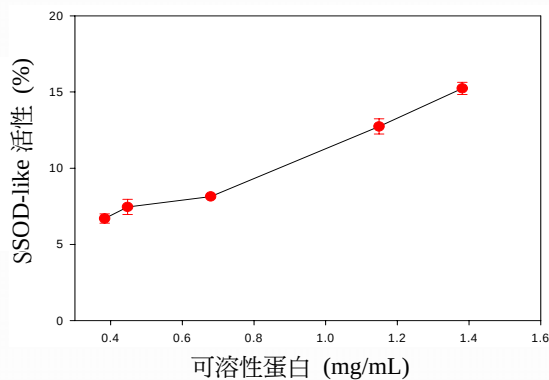


圖 4 不同濃度之牡蠣殼萃取物對 SOD-like 活性的影響

抑制酪胺酸酶活性分析

黑色素生成於皮膚的表皮層，能夠阻擋紫外線的穿透，減少對真皮及底層組織的傷害；但是黑色素也是皮膚顏色改變的主要原因，不正常的黑色素過高對於非深色皮膚的人而言，不僅有礙儀容也是導致皮膚病變的主因。黑色素的形成是由黑色素細胞中的酪胺酸開始，藉著酪胺酸酶的催化作用而轉變成多巴 (dopa)，再轉變成多巴醌 (dopaquinone) 等一連串氧化作用，其中酪胺酸酶是此反應過程中的唯一關鍵酵素。採用的肌膚保養品



原料，是否具有降低黑色素形成或淨白皮膚的效果，通常以抑制酪胺酸酶活性來評定 (Bernard and Berthon, 2000)。

實驗以維生素 C 作為控制組 (其對黑色素的生成抑制率可達 99% 以上) 進行抑制黑色素生成及酪胺酸酶試驗，反應條件為 37°C、pH 6.8 下作用 30 分鐘。結果顯示，在可溶性蛋白量 0.5 mg/mL 時，即可減少 70% 的黑色素生成，而在抑制酪胺酸酶試驗中則發現，其能有效抑制酵素活性 (圖 5)。因此推測牡蠣殼萃取物應為良好的淨白原料，同時也可間接推論，此係東方人喜愛使用珍珠作為美白素材的原因。

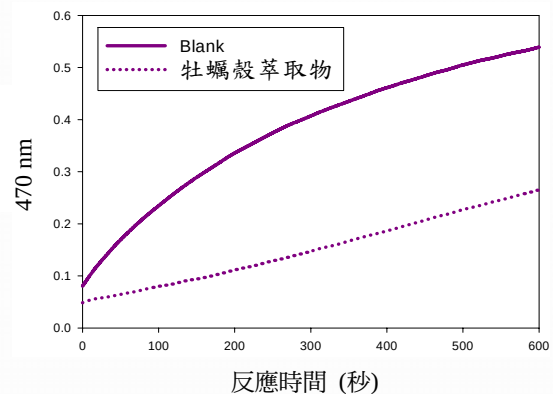


圖 5 牡蠣殼萃取物對酪胺酸酶之抑制影響

結論

牡蠣殼，如此不受儲藏條件影響之原料，在萃取過程中即可省去保存原料的機械設備及電力成本。這些要素在產業製造過程中是一大優勢。此外，牡蠣殼經過萃取後所得的有機質，具有抗氧化能力及抑制酪胺酸酶活性之特性，不但能提高牡蠣殼的附加價值，亦可減少其造成的環境污染。