

貝殼機能性成分之利用

黃培安、吳佩蓓、吳純衡

水產試驗所水產加工組

前言

海島地區居民的蛋白質來源，有一部分是來自魚貝介類，其中貝類不僅肉質鮮美且營養價值豐富，其蛋白質含量高達 45—57%、脂肪 7—11%、肝醣 19—38%，此外還含有多種維生素、牛磺酸和鈣、磷、鐵、鋅等營養成分。以牡蠣為例，其鈣的含量約為牛奶的 2 倍，鐵含量則有牛奶的 21 倍之多。另外從生產量來看，台灣水產品的產量以是牡蠣居首，文蛤、蜆、九孔也名列前 15 大之中，由此可知貝類的重要性。

台灣南部地區生產的蚵肉又肥又大，「蚵仔煎」更是全省赫赫有名的小吃，不過漁民在取出蚵仔的過程中留下的牡蠣殼（圖 1），不但有礙觀瞻，也會造成環境污染問題。台灣每年大約產生 2 萬噸以上的廢棄牡蠣殼，鄰近的韓國和日本（以扇貝為主）則分別有



圖 1 牡蠣殼

14 萬和 30 萬噸之多。這些廢棄貝殼在經過高溫灰化後，可拿來作為飼料添加物、家庭用壁材、土壤改良劑等之用，但因附加價值低且使用量不高，導致廢棄貝殼的囤積量仍大於使用量。因此希望藉由本篇的介紹，提供更多的貝殼利用方法，一方面可以減少環境污染，另一方面也可提高其附加價值及增加產業的競爭力。

貝殼的主要成分

貝殼結構主要分為三層，外層為含有機成分的幾丁質構造的殼皮 (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霏石結晶所形成的真珠層 (Hypostracum, Pearl layer)，亮麗的真珠層一直是人類真珠養殖與利用的對象，因此貝殼的微細構造是貝類研究的重要課題 (Wu, 2000)。貝殼的組成分中約含有 95% 的碳酸鈣，其餘為蛋白質、醣類及微量的金屬元素，雖然這些物質約僅佔 1—5%，但被認為具有連結組織、強化貝殼硬度的功能。貝殼中的陽離子主要以鈣為主，佔總乾重的 35—40%；其次為鈉和鎂，約分別佔 0.6 和 0.3%；其餘的陽離子包括鉀、鐵、鋁、錳、銅、鋅、鋇及矽，含量均在 0.09% 以下 (Kwon et al., 2004)。

貝殼萃取物在美容保養品上的應用

與貝殼有類似結構的珍珠，在中國被當作藥材使用，傳統認知中認為珍珠含有少量的有機物，具有使皮膚細胞活化的能力，可作為化妝品的素材。但事實上，珍珠粉對細胞增生的作用機制，目前仍未完全究明。日本學者以與珍珠有類似結構的扇貝殼為原料，評估其有機成分（蛋白質及醣類）對皮膚組織的影響。結果顯示，扇貝殼之有機成分具有：(1)抗 UV-B 照射能力；(2)活化角質幹細胞 (Keratinocyte cell) 及纖維母細胞 (Fibroblast cell)；(3)抗氧化能力及(4)抑制彈性蛋白酶 (Elastase) 等功用。

一、抗 UV-B 照射能力

當皮膚受到 UV-B 的照射會產生自由基，進而加速脂質氧化，導致細胞死亡及破壞彈性蛋白和膠原蛋白。Torita et al. (2004) 將角質幹細胞置於紫外線 (UV-B, 波長 302 nm, 0.24 J/cm²) 下照射，24 小時後測定細胞的數目，結果發現被 UV-B 照射後，細胞數會減少約 40%；然而若照射前在培養基中添加扇貝殼之有機成分萃取液，則可減少細胞受到 UV-B 的傷害，當添加濃度達 325 mg/L，可保護 40% 的角質幹細胞不受到 UV-B 的傷害。角質幹細胞在受到 UV-B 的照射後，因細胞受到傷害，使細胞中乳酸脫氫酶 (L-lactate dehydrogenase, LDH) 釋放量增加 20 倍，若添加萃取液即可明顯的抑制細胞中 LDH 的釋放量，隨著添加濃度增加，LDH 的釋放量也會減少，顯示扇貝殼之有機成分萃取液可保持細胞膜的完整性。

二、活化角質幹細胞及纖維母細胞

首先探討扇貝殼之水溶性有機成分萃取液對老鼠角質幹細胞生長之影響，Torita et al.

(2004) 將萃取液添加至細胞培養液中，以 MTT 法分析細胞存活率。結果發現該水溶性萃取液可明顯提高角質幹細胞的活存率，當添加濃度達 86 mg/L，與未添加組比較，角質幹細胞數可增加 150%。另外，隨著水溶性萃取液添加量的增加，細胞的蛋白量也會隨之增加，顯示扇貝殼水溶性萃取液具有活化細胞增生的效果。在光學顯微鏡下，也可清楚的看出，添加水溶性萃取液之組別，其細胞數明顯增加 (圖 2)。

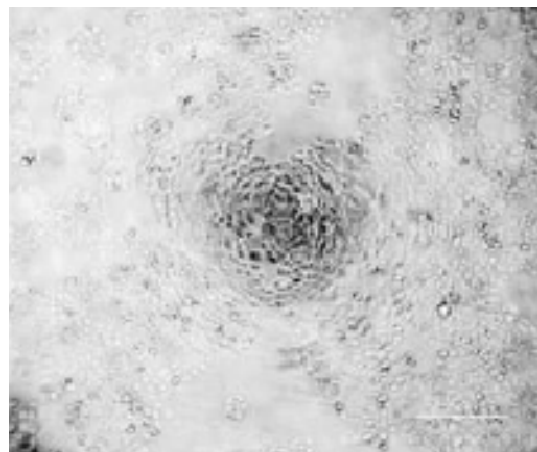
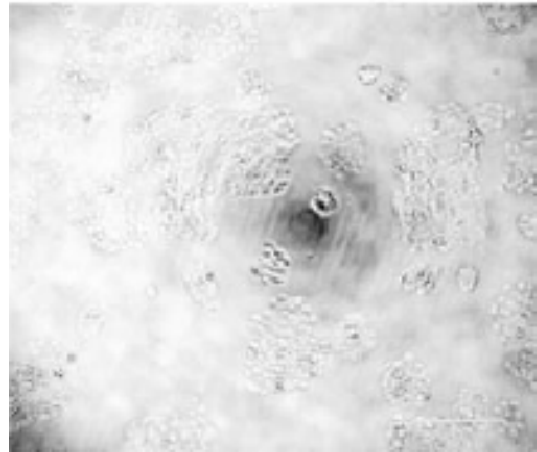


圖 2 顯微鏡下之角質幹細胞。上：未添加扇貝殼萃取液；下：添加扇貝殼萃取液 (Torita et al., 2004)

纖維母細胞會分泌一些保護皮膚的必要蛋白質，例如膠原蛋白、彈性蛋白等。將扇貝殼之水溶性萃取液添加於培養基中培養纖維母細胞，結果發現細胞生長的速率並沒有顯著的改變。但扇貝殼之甲醇萃取物則可明顯增加細胞生長速率，與控制組相比，添加 135 mg/L 及 153 mg/L 甲醇萃取物組，其細胞數約增加 135%，顯示扇貝殼之甲醇萃取物具有促進纖維母細胞生長的功能，可有效的保護皮膚 (Liu et al., 2002)。Almeide et al. (2001) 指出大珠母貝 (*Pinctada maxima*) 的珍珠層水溶性萃取物，可激發人類胎兒肺纖維中的鹼性磷酸酶 (Serum alkaline phosphate) 活性，同時促進骨髓細胞生長，代表不同種類的貝殼中所含之促進生長的物質亦不同。

三、抗氧化能力

人的皮膚容易因為年齡增長及日光照射等原因產生自由基，若體內含有過多的自由基，會加速皮膚老化、失去彈性及產生皺紋。研究指出，扇貝殼水溶性萃取液具有清除自由基之效果，當添加濃度達 550 mg/L 時，即可抑制約 50% 的 DPPH 自由基。將萃取液加入角質幹細胞中培養 24 小時，再以 1 mM H_2O_2 處理，結果發現，該萃取液可以減少 H_2O_2 對細胞的傷害。另外，脂質過氧化會破壞細胞膜，導致細胞損傷，添加萃取液的濃度越高，其抑制氧化的能力也會越佳，當濃度為 750 mg/L，可抑制 40% 亞麻油酸氧化 (Liu et al., 2002)。

四、抑制彈性蛋白酶

彈性蛋白可使皮膚具有彈性，一旦缺乏，則會使皮膚鬆弛無力。在自然老化過程中，彈性蛋白會被自由基或彈性蛋白酶破壞，導致皮膚彈性降低，因此化妝品中常會添加彈性蛋白酶抑制劑。以扇貝殼萃取物進行抑制彈性蛋白酶活性試驗，結果發現，濃

度在 60 mg/L 時，可抑制約 70% 的彈性蛋白酶，表示扇貝殼萃取物含有彈性蛋白酶抑制劑 (Liu et al., 2002)。

貝殼在保健品上的應用

市面上常見的天然鈣產品，是以碳酸鈣和其他鈣鹽的形式存在，其鈣來源以牡蠣殼為主。有些牡蠣殼因受海水污染而累積了大量的重金屬，若製成鈣片食用，約有九成的重金屬會囤積在骨頭裡，而且其半衰期甚長，倘若孕婦為了補充鈣質而誤吃了這種產品後，會導致胎兒鉛中毒。此外，以碳酸鈣作為鈣片食用，經胃酸消化即產生二氧化碳，有造成胃脹氣的缺點。經試驗證實，貝殼中的碳酸鈣在經過高溫灰化後，可轉換成氧化鈣，隨著灰化溫度越高，碳酸鈣轉化成氧化鈣的比例越高。在 1000°C 下灰化一個小時，有 99% 的碳酸鈣會轉化成氧化鈣，且牡蠣殼中的重金屬也隨之下降，均未檢出鉛、汞、鎘、砷等金屬 (Sawai et al., 2001)。目前氧化鈣被利用在泡菜發酵，可延長製作泡菜過程的產酸時間、增長乳酸菌的活存時間及增添自然風味 (Choi et al., 2005)；另外還可作為抑菌劑使用，隨著灰化溫度愈高，其抑菌效果愈佳，顯示抑菌能力與氧化鈣有劑量依存性 (Dose-dependent)；在 1000°C 下灰化一個小時之扇貝殼粉，當濃度介於 0.05—0.15 mg/mL 時，可有效抑制 *Escherichia coli*、*Salmonella typhimurium* 及 *Bacillus subtilis* (Sawai et al., 2001)。貝殼氧化鈣目前已被廣泛的用來研製保健品“鈣片補充錠”。Fujita et al. (1996) 將牡蠣殼及馬尾藻 (*Cystophyllum fusiforme*) 在減壓的條件下，以 900°C 加熱，製成鈣片 (AAA Ca) 供婦女食用，試驗結果證實 AAA Ca 溶解度高，在腸道中比其他鈣

劑更容易被消化吸收。而海藻本身雖不含鈣，但卻含有豐富的胺基酸，可以有效的促進腸道吸收鈣。牡蠣殼本來含有許多重金屬，但在 900°C 下加熱後，即沒有重金屬殘留的問題，且無過敏性。將住院治療，年齡在 65—96 歲的女性，隨機分成 3 組，除了醫院所供給的膳食（含鈣約 600 mg/day），A 組每天給予 AAA Ca 900 mg，B 組給予 CaCO_3 900 mg，C 組給予含鈣安慰劑 600 mg，持續 24 個月，24 個月之後每組均給予 AAA Ca，然後測定其骨礦物質密度、尿液中 Ca/Cr 的量、副甲狀腺荷爾蒙（Parathyroid hormone, PTH）及鹼性磷酸酶。

一、骨礦物質密度

在 6—24 個月之間，AAA Ca 組能顯著的增加腰椎骨的礦物質密度，其效果比安慰劑組高，而 CaCO_3 組跟安慰劑組之間則無明顯差異。在橈骨的部分，AAA Ca 組其礦物質密度保持穩定，另外兩組之礦物質密度則會下降。

二、Ca/Cr

早晨尿液中 Ca/Cr 的量會反映出骨骼溶蝕作用（破壞）（Bone resorption），在這個時間，鈣的吸收是微乎其微的，而老年人的運動量不足、流質的攝取量改變、腎功能的退化等均會影響到尿液中 Ca 及 Cr 的排泄，因此這些數據也要考慮。結果顯示， CaCO_3 組可減少尿液中鈣的排泄，在第 12 個月時， CaCO_3 組的 Ca/Cr 比顯著降低，AAA Ca 組則是在第 18 個月才有顯著的減少。

三、副甲狀腺荷爾蒙

老化過程中，對維生素 D 的製造及吸收減少，影響到鈣質的吸收，相對的刺激副甲狀腺分泌增加，副甲狀腺荷爾蒙是調節骨骼及腎臟中 Ca/P 的代謝，當副甲狀腺荷爾蒙上升時，可能會導致老年人骨鈣下降、骨質疏

鬆。血漿中的副甲狀腺荷爾蒙反映了 Ca 缺乏的程度，副甲狀腺素分泌增加會提高骨骼溶蝕作用，將安慰劑換成 AAA Ca 時，發現副甲狀腺荷爾蒙值會下降，可能是因為有效補充鈣的情況下，副甲狀腺荷爾蒙受到抑制，骨骼溶蝕作用就會下降。

四、鹼性磷酸酶

鹼性磷酸酶大量的存在骨骼當中，當骨質疏鬆時，其數值會上升，反之數值降低時，則代表骨骼溶蝕作用被抑制。結果顯示，不同組別在攝食 6 個月之後無任何差異，到 24 個月時，攝食 AAA Ca 組血清中鹼性磷酸酶降低的量會比安慰劑組明顯。

結語

貝殼是漁村的特色，也是最常被漁民丟在路旁廢棄不用的垃圾，從經濟效益的角度來看，如何將廢棄貝殼變成有效資源，是相當值得探討的課題。從研究發現，貝殼中含有許多機能性物質，例如扇貝殼抽出液會促進纖維母細胞及角質幹細胞增生，同時可保護角質幹細胞抵抗 UV-B、 H_2O_2 的傷害，並具有清除 DPPH 自由基、抑制脂質過氧化及抑制超氧陰離子的能力，也可抑制彈性蛋白酶的活性，這些結果顯示扇貝殼抽出液對保護皮膚是有利的，可廣泛應用在美容保養品中。而牡蠣殼灰化後製成的鈣劑，能有效的抑制副甲狀腺荷爾蒙的分泌、增加骨礦物質密度及減少脊椎骨骨折，可作為保健食品。台灣貝類年產量約 6 萬公噸，若能有效的利用其貝殼，不僅可以減少污染，也可增加其經濟效益。