

3 种海洋鱼油脂肪酸组成及其位置分布

Composition and positional distribution of fatty acids in triacylglycerols of three marine fish oils

张惠君^{1,2,3,4}

王兴国^{1,2,3,4}

金青哲^{1,2,3,4}

ZHANG Hui-jun^{1,2,3,4}

WANG Xing-guo^{1,2,3,4}

JIN Qin-zhe^{1,2,3,4}

(1. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学国家功能食品工程技术研究中心, 江苏 无锡 214122; 3. 江南大学江苏省食品安全与质量控制协同创新中心, 江苏 无锡 214122; 4. 江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122)

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 2. National Engineering Research Center for Functional Food, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 3. Collaborative Innovation Center of Food Safety and Quality Control in Jiangsu Province, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 4. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

摘要:采用米黑根毛霉源固定化脂肪酶(Lipozyme RM IM)对常见的海洋鱼油甘三酯进行水解,分析了凤尾鱼、金枪鱼、三文鱼甘三酯中脂肪酸的组成及位置分布。采用硅胶色谱柱分离 3 种海洋鱼油甘三酯,利用 Lipozyme RM IM 的 *sn*-1,3 特异性,将酯化在 *sn*-1,3 位上的脂肪酸(EFA)水解成游离脂肪酸(FFA),然后通过薄层层析(TLC)分离得到 *sn*-2-单甘酯,再甲酯化后利用气相色谱(GC)测定 *sn*-2 位脂肪酸组成,并按照脂肪酸的不饱和程度和 *n*-3,6-多不饱和脂肪酸归类分析海洋鱼油甘三酯中各类脂肪酸位置分布的特点。结果表明:3 种海洋鱼油(凤尾鱼油、金枪鱼油、三文鱼油)中不饱和脂肪酸含量达到 60% 以上,其中单不饱和脂肪酸(MUFA)占 24.67%~33.51%,多不饱和脂肪酸(PUFA)占 26.89%~36.15%,而且一半以上 PUFA 分布在 *sn*-2 位,有利于其吸收和提高其抗氧化性;而 SFA 和 MUFA 倾向于分布在 *sn*-1,3 位上。*n*-3 与 *n*-6 PUFAs 之间的比例均>10,均符合 FAO/WHO 推荐摄入的标准(>4),是理想的 *n*-3 PUFA 天然营养补充剂。

关键词:甘三酯;米黑根毛霉源固定化脂肪酶;*sn*-2-单甘酯;薄层层析;气相色谱

Abstract: In this study, the purified triacylglycerols (TAG) of selected marine fish oils (anchovy, tuna and salmon oils) were subjected to stereospecific hydrolysis by an *sn*-1, 3-specific lipase (Lipozyme RM IM) which cleaves selectively the *sn*-1 and *sn*-3 posi-

tion ester bonds of TAG yielding to *sn*-2-monoglycerides (2-MAG). After lipase hydrolysis, the released free fatty acids and *sn*-2-MAG were isolated by thin-layer chromatography (TLC). The original TAG and *sn*-2-MAG were respectively converted to fatty acid methyl esters (FAME), then analyzed by gas chromatography(GC). Results showed that TAG of these marine fish oils were made up of unsaturated fatty acids mainly accounting for 60%. Polyunsaturated fatty acids are preferentially located at *sn*-2 position, whose percentage is more than 50%, while saturated fatty acids and monounsaturated fatty acids are most distributed in *sn*-1,3 position. The ratio between *n*-3 and *n*-6 PUFAs is greater than 10, which is in line with the FAO/WHO recommended intake standard (> 4) and is ideal for *n*-3 PUFA natural nutritional supplements.

Keywords: TAG; lipozyme RM IM; *sn*-2 monoglyceride; thin-layer chromatography; gas chromatography

n-3 型多不饱和脂肪酸在人体中具有许多特殊的生理功能。其中,DHA 是大脑和视网膜的重要构成成分,在人体大脑皮层中含量高达 20%,在视网膜中所占比例最大,约占 50%,与 ARA 共同作用维持大脑和眼睛正常生理功能,促进胎、婴幼儿大脑和视力发育,预防老年痴呆^[1-2];EPA 具有抑制血栓,预防心肌梗塞和脑梗塞,治疗动脉粥样硬化和辅助降血压的功效^[3-4];另外,EPA 和 DHA 还具有抗癌、消炎及免疫调节等作用^[5-6]。

海洋鱼类是 *n*-3 多不饱和脂肪酸的主要食物来源^[7]。海洋鱼油由 95% 以上的甘三酯组成,是构成中性脂的主要组分,如图 1 所示,其由 1 分子的甘油和 3 分子的脂肪酸分别酯化在甘油骨架的 3 个位置上生成的,酰基可位于 *sn*-2 和 *sn*-1,3。

作者简介:张惠君,男,讲师,江南大学在读博士研究生。
通信作者:王兴国(1962—),男,江南大学教授、博导,博士。
E-mail:wxg1002@qq.com
收稿日期:2017-03-06

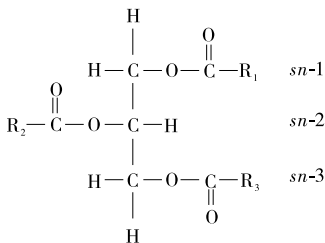


图 1 甘油三酯结构示意图

Figure 1 The structure of triacylglycerol

研究^[8-9]表明,脂肪酸在甘油三酯中的位置分布决定其消化吸收及氧化稳定性。一方面,*sn*-2 位的脂肪酸更利于人体的消化吸收。Christensen 等^[8]采用灌胃 SD 大鼠,考察 *sn*-2-EPA+DHA 和 *sn*-1,3-EPA+DHA 2 种结构类型 M-n-3-M 和 n-3-M-n-3 结构脂消化吸收效率,试验发现:摄取 *sn*-2-EPA+DHA 型甘油三酯比 *sn*-1,3-EPA+DHA 型甘油三酯在淋巴转运过程中具有更高的 DHA 积累量,说明位于 *sn*-2 位的 EPA 和 DHA 更容易被吸收利用,具有更高的营养和功效价值。另一方面,*sn*-2 位脂肪酸的氧化稳定性更高。Wijesundera 等^[9]采用加速氧化法和顶空微萃取的方法,分析 PPD 和 PDP,OOD 和 ODO 两组 DHA 分别位于 *sn*-2 位和 *sn*-1,3 位的结构甘油三酯的丙醛、反式二烯醛等二级氧化指标及过氧化值(PV),结果发现:PPD 和 OOD 比 PDP 和 ODO 更快产生以上二级氧化产物,过氧化值更高,说明位于 *sn*-1,3 的 DHA 比 *sn*-2 位的 DHA 更易被氧化。所以,准确分析 *n*-3 PUFA 在甘油三酯中的位置分布是评价其营养价值的重要指标。

常用的测定甘油三酯 *sn*-2 位脂肪酸组成的方法主要有两类:① 脂肪酶水解法,以胰脂酶为代表^[10];② 格氏降解法,以烯丙基溴化镁为代表。然而,胰脂酶无法有效水解含有 LC-PUFA 的甘油三酯,同时其活性受到反应条件的影响而不稳定;烯丙基溴化镁是一种遇水极易失活的化学催化剂,同时反应过程中涉及到有毒试剂的使用,不利于环境友好。米黑根毛霉菌源固定化脂肪酶(Lipozyme RM IM)是一种来源于微生物发酵分泌的 *sn*-1,3 特异性非常强的脂肪酶,经过固定化之后其性质很稳定^[11]。因此,本试验选取 Lipozyme RM IM 对 3 种深海鱼油(凤尾鱼、金枪鱼、三文鱼)甘油三酯作用,将 *sn*-1,3 位上酯化的脂肪酸水解成游离脂肪酸(FFA),通过薄层层析(TLC)分离得到 *sn*-2-单甘酯,甲酯化后利用气相色谱(GC)对脂肪酸进行测定,从而得到脂肪酸在甘油三酯中的位置分布情况。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与方法

凤尾鱼油、金枪鱼油、三文鱼油:丰益油脂化学(上海)有限公司;

米黑根毛霉菌源固定化脂肪酶(Lipozyme RM IM):诺维信(中国)生物技术有限公司;

40 种脂肪酸甲酯标品:美国 Sigma-Aldrich 公司;

硅胶及硅胶板:上海上邦生物科技有限公司;

正己烷、盐酸、BF₃-乙醚、甲醇、无水硫酸钠、氯化钠、氢氧化钾、硝酸银等:均为分析纯。

1.1.2 主要仪器与设备

气相色谱仪:GC-7820A 型,安捷伦科技有限公司;

电子天平:AR2140 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

微型旋涡混合仪:XW-80A 型,上海沪西分析仪器厂;

磁力搅拌器:DF-101S 型,上海沪西分析仪器厂;

数显恒温水浴锅:HH-2 型,坛市精选仪器制造厂;

台式离心机:TGL-16G 型,上海安亭科学仪器厂;

pH 计:Delta 320s 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 甘油三酯的分离制备 参照袁小武等^[12]的方法,采用硅胶柱色谱分离鱼油甘油三酯。洗脱液为石油醚(沸程 30~60 ℃)+乙醚(体积比 87:13)。称取油脂样品约 2.5 g,转移至 50 mL 容量瓶中,用洗脱液定容。取层析柱(2 cm×30 cm),在底部放少许玻璃棉,加入洗脱液和硅胶装柱。吸取油脂样品 20 mL,沿柱壁缓缓加到层析柱上,然后用 250 mL 洗脱液洗脱,速度约为 2 mL/min,洗脱完毕,收集物即为甘油三酯。

1.2.2 米黑根毛霉菌产脂肪酶水解甘油三酯 于具塞试管中加入 0.2 mol/L Tris 缓冲液(pH=8.0) 1 mL,甘油三酯 30 mg,混合均匀,40 ℃水浴 1 min,再加入 Lipozyme RM IM 脂肪酶 8 mg,混合均匀,置于恒温摇床中继续反应 30 min。然后向体系中加入 1 mL 6 mol/L 的盐酸和 2 mL 乙醚,震荡离心。取出乙醚层,并用无水 Na₂SO₄进行脱水处理,然后用氮气将其浓缩至 200 μL。

1.2.3 酶解产物的分析及 *sn*-2-MAG 的提取 将酶解产物上样至薄板,并用正己烷+乙醚+乙酸(体积比 50:50:1)的扩展液分离获得 *sn*-2-MAG。

1.2.4 脂肪酸组成分析 参照慕鸿雁等^[13]的方法,采用三氟化硼法测定鱼油及其水解物中脂肪酸的组成及含量。量取 50 μL 鱼油,加入 1 mL 体积比 1:3(BF₃:CH₃OH)的三氟化硼-甲醇溶液,70 ℃反应 3 min,加入 1 mL 正己烷和饱和 NaCl 溶液提取,上层液于 5 000 r/min 离心 5 min,过膜以备分析。GC-FID 气相氢火焰离子色谱条件:TR-FAME 毛细管色谱柱(60 m×0.32 mm×0.25 μm);载气 N₂(纯度 99.999%);燃烧气 H₂(纯度 99.999%) and 空气;H₂压力 60 kPa;空气压力 50 kPa;柱前压 220 kPa;进样口温度 250 ℃;检测器温度 250 ℃;进样量 1.0 μL;分流比 100:1;采用程序升温模式,80 ℃保持 2 min,5 ℃/min 升温至 220 ℃并保持 40 min。

1.2.5 *sn*-2 位脂肪酸组成分析及其比例计算

$$R = \frac{n_1}{n_2 \times 3} \times 100\%, \tag{1}$$

式中:

R——*sn*-2 位脂肪酸占总脂肪酸的比例,%;

n_1 —— sn -2 位脂肪酸的摩尔百分比,%;
 n_2 ——脂肪酸的摩尔百分比,%。

2 结果与分析

2.1 鱼油甘三酯总脂肪酸组成分析

由表 1 可知,海洋鱼油的脂肪酸组成相对比较复杂,主要有肉豆蔻酸($C_{14:0}$)、棕榈酸($C_{16:0}$)、棕榈油酸($C_{16:1}$)、硬脂酸($C_{18:0}$)、油酸($C_{18:1}$)、SDA($C_{18:4}$)、EPA($C_{20:5}$)和 DHA($C_{22:6}$)。3 种海洋鱼油中不仅富含 n -3 PUFA,同时含有很高的 MUFA,尤其是油酸和棕榈油酸($C_{16:1}$)。

表 1 3 种鱼油中总脂肪酸的组成[†]

脂肪酸种类	凤尾鱼	金枪鱼	三文鱼
$C_{14:0}$	10.18±0.41 ^a	8.09±0.05 ^b	6.69±0.14 ^c
$C_{16:0}$	29.85±1.21 ^a	27.09±0.77 ^b	12.51±0.12 ^c
$C_{16:1}$	6.93±0.28 ^b	10.03±3.37 ^a	5.91±0.82 ^c
$C_{18:0}$	3.95±0.16 ^b	3.39±0.47 ^b	8.92±0.03 ^a
$C_{18:1}$	13.46±0.54 ^b	18.81±1.84 ^a	27.94±0.69 ^c
$C_{18:2\omega-6}$	1.53±0.07 ^b	2.99±0.11 ^a	1.31±0.44 ^b
$C_{18:3\omega-3}$	0.91±0.22 ^a	0.50±0.13 ^b	0.42±0.08 ^b
$C_{18:4\omega-3}$	2.47±0.10 ^a	1.41±0.96 ^b	1.14±0.58 ^b
$C_{20:1}$	2.07±0.13 ^a	2.40±0.44 ^b	1.84±0.97 ^c
$C_{20:4\omega-6}$	0.77±0.30 ^a	0.42±0.18 ^b	0.48±0.47 ^b
$C_{20:5\omega-3}$	10.43±0.42 ^b	9.32±0.80 ^c	14.43±0.57 ^a
$C_{22:1}$	2.59±0.11 ^b	2.30±0.93 ^b	5.69±0.87 ^a
$C_{22:5\omega-3}$	1.28±0.36 ^b	1.16±0.63 ^b	2.26±0.91 ^a
$C_{22:6\omega-3}$	8.35±0.34 ^b	18.76±0.93 ^a	5.48±0.70 ^b
$C_{24:1}$	0.76±0.15 ^a	0.84±0.13 ^a	0.96±0.25 ^a

[†] 采用摩尔百分比表示脂肪酸含量;同行不同字母表示差异显著, $P<0.05$ 。

脂肪酸依据是否含有双键可以分为两类:饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸,其中,不饱和脂肪酸又可分为单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸。由图 2 可知,饱和脂肪酸(SFA)占 30%~50%,不饱和脂肪酸(UFA)占 50%~70%,其中,单不饱和脂肪酸(MUFA)含量 20%~50%,多不饱和脂肪酸(PUFA)含量高达 25%~35%,尤其是 EPA 和 DHA 的含量高达 20%,成为多不饱和脂肪酸的主要组分。因此,深海鱼成为人们日常膳食中 EPA 和 DHA 的主要来源。对于饱和脂肪酸,含量最为丰富的是 $C_{16:0}$,3 种鱼油都达到 10% 以上,其中,凤尾鱼中高达 29.85%;单不饱和脂肪酸中 $C_{18:1}$ 的含量最多,其中,三文鱼中高达 27.94%;多不饱和脂肪酸中以 EPA 和 DHA 为主,其中,EPA 含量最多的是三文鱼 14.43%,金枪鱼中 DHA 含量最多 18.76%。EPA 和 DHA 在 3 种海鱼中的含量均符合《食品法典标准》(2011 修订版)^[14] 推荐要求,是理想的 EPA 和 DHA 添加源。

值得一提的是,3 种深海鱼油中丰富的单不饱和脂肪酸可以起到降血糖,调节血脂,降胆固醇的功效。油酸($C_{18:1}$)

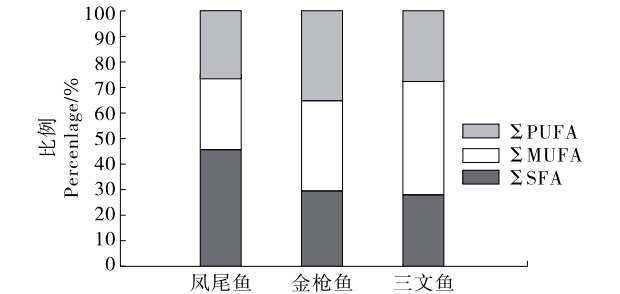


图 2 3 种鱼油中饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸的比例

Figure 2 The percentage of saturated fatty acids, monounsaturated fatty acids and polyunsaturated fatty acids in three marine fish oils

降低血清总胆固醇和低密度脂蛋白胆固醇的效果与亚油酸等多不饱和脂肪酸相当^[15]。高密度脂蛋白胆固醇与血清总胆固醇的比值与单不饱和脂肪酸呈正相关^[16],减少膳食胆固醇和饱和脂肪酸摄入、适当增加单不饱和脂肪酸的摄入能有效减少高胆固醇血症及心血管疾病的发生。由于油酸对低密度脂蛋白胆固醇的作用呈中性,在降低高密度脂蛋白胆固醇的程度上比亚油酸低,没有多不饱和脂肪酸过量摄入后所带来的因氧化而引起的负面影响。因此,在某种程度上,单不饱和脂肪酸要优于多不饱和脂肪酸。“地中海”式饮食中橄榄油富含油酸,当地居民血中胆固醇水平和心脏病发生率都相对较低^[17]。

3 种鱼油中都含有丰富的油酸,尤其是三文鱼中的含量高达 27.94%,所以具有极高的营养价值。棕榈油酸($C_{16:1}$)具有增加细胞膜流动性,抑制肿瘤,减轻炎症及糖尿病和心脏病的特殊功效。棕榈油酸尽管在乳脂中的含量极微,却能够加强血管的代谢过程,可降低患高血压和中风的风险。同时,单不饱和脂肪酸与 DHA、EPA 具有协同作用,可用于治疗白细胞营养不良。3 种鱼油中均含有较高比例的棕榈油酸,尤其是金枪鱼中高达 10.03%,说明其具有较高的药用价值。

另外,3 种海洋鱼油中 $C_{20:1}$ 和 $C_{22:1}$ 的含量明显高于动植物油脂。试验发现: $C_{20:1}$ 和 $C_{22:1}$ 的总含量影响 EPA 和 DHA 的总含量。随着 $C_{20:1}$ 含量的依次减少, $C_{20:5}$ 的含量依次增加;同时,随着 $C_{22:1}$ 含量依次增加, $C_{22:6}$ 的含量依次减少。两组脂肪酸呈现出此消彼长的关系,说明在脂肪酸代谢途径中, $C_{20:1}$ 和 $C_{22:1}$ 作为前体物通过酶系催化生成 $C_{20:5}$ 和 $C_{22:6}$,因而不断被转化。这与邓泽元等^[18] 关于鄱阳湖淡水鱼脂肪酸的变化规律相似,可能与鱼体内脂肪酸的合成代谢规律存在密切相关性。因为饱和脂肪酸在去饱和酶脂肪酶的作用下首先转化为单不饱和脂肪酸,而 $C_{20:1}$ 和 $C_{22:1}$ 作为重要的中间产物控制着 $C_{20:5}$ 和 $C_{22:6}$ 的转化率,然而其具体的代谢途径及产物转化机制有待于进一步研究。

2.2 鱼油甘三酯脂肪酸在 sn -1,3 和 sn -2 位的分布

饱和脂肪酸,单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸在 sn -1,3 和 sn -2 位的分布比例情况见图 3。对于饱和脂肪酸,

除了金枪鱼 *sn*-2 位高于 *sn*-1,3 位约 10% 以外,凤尾鱼和三文鱼中饱和脂肪酸在 *sn*-2 和 *sn*-1,3 位的分布比例相当;3 种鱼油中单不饱和脂肪酸在 *sn*-1,3 位的比例显著高于其在 *sn*-2 位的,其中三文鱼中 *sn*-1,3 的单不饱和脂肪酸高达 54.9%;对于多不饱和脂肪酸来说,情况恰好相反,3 种鱼油中多不饱和脂肪酸倾向于分布在 *sn*-2 位,不仅有利于其在体内代谢和利用,而且在加工和贮藏过程中还不易被氧化。

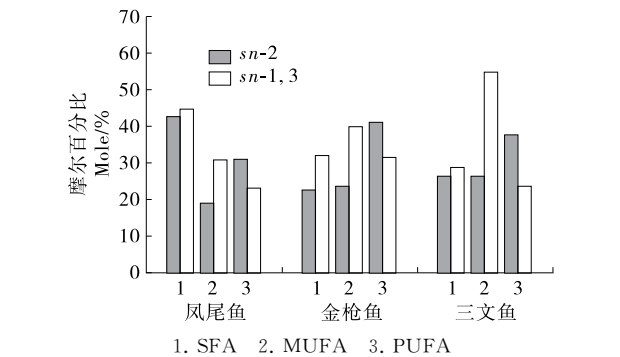


图 3 3 种鱼油中饱和、单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸 *sn*-1,3 和 *sn*-2 位的分布

Figure 3 The positional distribution of SFA, MUFA and PUFA from three marine fish oils

由表 2 可知,3 种海洋鱼油 *sn*-2 位脂肪酸组成中,饱和脂肪酸(SFA)占 20% 以上,含量最为丰富的是 $C_{16:0}$,占 10% 以上,凤尾鱼最多(27.35%);单不饱和脂肪酸(MUFA)占 20% 左右, $C_{18:1}$ 的含量最多,占 10% 左右,三文鱼最高(16.15%);多不饱和脂肪酸(PUFA)含量高达 30% 以上,金枪鱼最多(40.86%)。其中,*sn*-2 位上 PUFA 主要由 EPA 和 DHA 构成,EPA 含量最多的是三文鱼(17.54%),金枪鱼中 DHA 含量最多(25.88%)。不饱和脂肪酸(UFA)在 *sn*-2 位的含量占到总脂肪酸含量的一半以上,这种不饱和脂肪酸分布的特征有利于机体对其吸收和利用。

同样,*sn*-2 位上的 $C_{20:1}$ 和 $C_{22:1}$ 的含量也影响 EPA 和 DHA 在 *sn*-2 位上的含量。从表 2 还可以看出,金枪鱼、凤尾鱼、三文鱼中 *sn*-2 位上 $C_{20:1}$ 含量依次减少,而 *sn*-2 位上 $C_{20:5}$ 的含量依次增加;而金枪鱼、凤尾鱼、三文鱼中 *sn*-2 位上 $C_{22:1}$ 含量依次增加,而 *sn*-2 位上 $C_{22:6}$ 的含量依次减少,这与 $C_{20:1}$ 和 $C_{22:1}$ 总脂肪酸含量影响 $C_{20:5}$ 和 $C_{22:6}$ 总脂肪酸含量的变化规律一致。说明在脂肪酸代谢途径中, $C_{20:1}$ 和 $C_{22:1}$ 2 种单不饱和脂肪酸作为前体物通过一系列酶催化生成 $C_{20:5}$ 和 $C_{22:6}$,然而具体代谢通路和各种酶所起的作用有待学者们进一步详细研究来证实。

2.3 鱼油甘三酯中 *n*-3 和 *n*-6 系列脂肪酸的组成和位置分布

多不饱和脂肪酸按照双键位置的不同可分为 *n*-3 和 *n*-6 系列。由图 4 可知,在多不饱和脂肪酸中,*n*-3 含量和比例明显高于 *n*-6 多不饱和脂肪酸,其中,*n*-3 系列占 20% 以上,而 *n*-6 系列仅占 5% 以下。膳食中补充 *n*-3 和 *n*-6 系列脂肪酸的摄入量有助于人体健康,然而,*n*-3 和 *n*-6 系列多不饱和脂

表 2 3 种鱼油中 *sn*-2 位脂肪酸的组成[†]

Table 2 *sn*-2 Fatty Acid Compositions of Anchovy, Tuna and Salmon Oils

%

脂肪酸种类	凤尾鱼	金枪鱼	三文鱼
$C_{14:0}$	12.79±0.59 ^a	3.12±0.25 ^c	6.33±0.28 ^b
$C_{16:0}$	27.35±1.27 ^a	16.08±0.42 ^b	11.37±0.66 ^b
$C_{16:1}$	6.85±0.32 ^a	5.06±0.12 ^b	4.38±1.12 ^b
$C_{18:0}$	2.69±0.13 ^b	3.26±0.27 ^b	8.91±0.64 ^a
$C_{18:1}$	8.71±0.40 ^b	14.68±0.43 ^a	16.15±1.02 ^c
$C_{18:2\omega-6}$	1.29±0.06 ^a	1.48±0.15 ^a	1.32±0.98 ^a
$C_{18:3\omega-3}$	1.28±0.45 ^a	0.81±0.08 ^b	0.62±0.10 ^b
$C_{18:4\omega-3}$	3.68±0.17 ^a	2.12±0.58 ^b	2.21±1.06 ^b
$C_{20:1}$	1.55±0.10 ^a	2.17±0.34 ^a	1.06±0.02 ^b
$C_{20:4\omega-6}$	0.67±0.18 ^a	0.38±0.15 ^b	0.41±0.17 ^b
$C_{20:5\omega-3}$	10.54±0.63 ^b	9.56±0.45 ^c	17.54±0.01 ^a
$C_{22:1}$	1.47±0.07 ^b	1.08±0.90 ^b	4.14±0.59 ^a
$C_{22:5\omega-3}$	1.89±0.18 ^b	1.63±0.12 ^c	3.08±0.84 ^a
$C_{22:6\omega-3}$	11.59±0.54 ^b	25.88±0.49 ^a	12.62±1.86 ^b
$C_{24:1}$	0.51±0.21 ^a	0.36±0.15 ^b	0.50±0.11 ^a

[†] 采用摩尔百分比表示脂肪酸含量;同行不同字母表示差异显著,P<0.05。

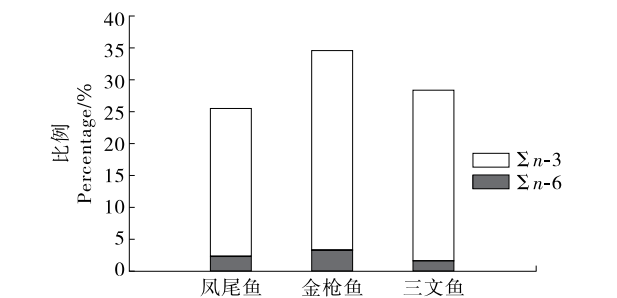


图 4 3 种鱼油中 *n*-3 和 *n*-6 系列脂肪酸的比例

Figure 4 The percentage of *n*-3 and *n*-6 series fatty acids from three marine fish oils

肪酸的比例平衡远比其含量重要。膳食中 *n*-3 多不饱和脂肪酸摄入不足会增加罹患癌症和心脑血管疾病的风险。FAO/WHO(1994)推荐摄入 *n*-3/*n*-6 多不饱和脂肪酸的比例>4^[19]。本试验表明:3 种鱼油中二者的比例均>10,因此,这 3 种鱼成为非常理想的平衡 *n*-3 和 *n*-6 系列脂肪酸的食物。在西方膳食和中国内陆居民饮食结构中,*n*-3 多不饱和脂肪酸的摄入量严重不足,所以多食用海鱼有助于平衡 *n*-3 和 *n*-6 PUFA 的摄取,降低心脑血管疾病和癌症的发病率。

由图 5 可知,*n*-3 多不饱和脂肪酸在 *sn*-2 位的比例显著高于其在 *sn*-1,3 位的;而对于 *n*-6 多不饱和脂肪酸而言,仅有金枪鱼中在 *sn*-1,3 位的比例明显高于 *sn*-2 位的,凤尾鱼和三文鱼中没有明显的位置分布差别。同时,金枪鱼中 *n*-6 多不饱和脂肪酸在 *sn*-1,3 位的含量显著高于其他 2 种海鱼的,从而导致金枪鱼中 *n*-6 多不饱和脂肪酸的含量相对较高,

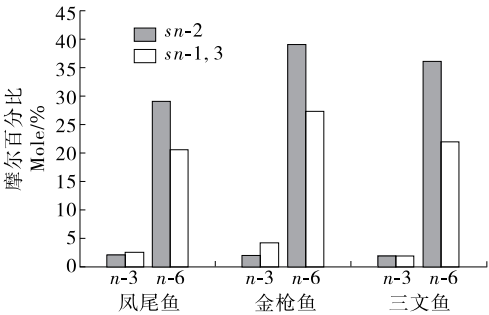


图 5 3 种鱼油中 $n-3$ 和 $n-6$ 系列脂肪酸在 $sn-2$ 和 $sn-1,3$ 位的分布

Figure 5 The positional distribution of $n-3$ and $n-6$ series fatty acids from three marine fish oils

而 3 种鱼油 $n-6$ 多不饱和脂肪酸在 $sn-2$ 位上的含量均维持在 2% 左右, 并无明显差异性, 可能与海鱼的品种及其生活的海域环境有关^[20]。

3 结论

鱼油甘三酯中脂肪酸的组成及其位置分布是评价其营养价值和功能性质的重要指标。海洋鱼油富含多不饱和脂肪酸, $n-3$ 与 $n-6$ PUFAs 之间的比例均 >10 , 符合 FAO/WHO 推荐摄入的标准 (>4); Lipozyme RM IM 可以有效水解 PUFAs, SFAs 和 MUFAs 主要分布于 $sn-1,3$ 位上, 而 PUFAs 主要位于 $sn-2$ 位上, 这种分布特征有利于机体对脂肪酸的利用, 同时具有耐氧化性, 因此海洋鱼油可以作为 $n-3$ 和 $n-6$ PUFAs 的优质原料来添加于膳食中。该研究为分析甘三酯中脂肪酸的位置分布提供了一条新途径, 也为评价海洋鱼油的消化和吸收特性及其氧化稳定性提供了理论依据。

参考文献

[1] LI Jing, LIU Rui-jie, CHANG Gui-fang, et al. A strategy for the highly efficient production of docosahexaenoic acid by *Aurantiochytrium limacinum*, SR21 using glucose and glycerol as the mixed carbon sources[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 177(2): 2 443-2 450.

[2] LI Xiang-yu, LIU Rui-jie, LI Jing, et al. Enhanced arachidonic acid production from *Mortierella alpina* combining atmospheric and room temperature plasma (ARTP) and diethyl sulfate treatments[J]. *Bioresour Technol*, 2015, 177(2): 134-140.

[3] 慕鸿雁, 金青哲, 李晓. 三文鱼油中多不饱和脂肪酸的富集与纯化[J]. *中国油脂*, 2016, 41(8): 49-53.

[4] SHI Hai-su, CHEN Hai-qin, GU Zhen-nan, et al. Molecular-mechanism of substrate specificity for delta 6 desaturase from *mortierella alpina* and *micromonas pusilla*[J]. *Journal of Lipid Research*, 2015, 56(12): 2 309-2 321.

[5] SU Hang, LIU Rui-jie, CHANG Ming, et al. Dietary linoleic acid intake and blood inflammatory markers: A systematic review and meta-analysis of randomized controlled trials[J]. *Food & Function*, 2017, 8(9): 3 091-3 103.

[6] SU Hang, LIU Rui-jie, CHANG Ming, et al. Effect of dietary alpha-linolenic acid on blood inflammatory markers: A systematic

review and meta-analysis of randomized controlled trials[J]. *European Journal of Nutrition*, 2017, 8(3): 1-15.

[7] 全文琴, 陈小娥, 陈洁, 等. 高效液相色谱/质谱联用直接测定鱼油中 EPA/DHA 含量[J]. *食品与机械*, 2008, 24(2): 114-117.

[8] CHRISTENSEN M S, HØY C E, BECKER C C, et al. Intestinal absorption and lymphatic transport of eicosapentaenoic (EPA), docosahexaenoic (DHA), and decanoic acids: dependence on intramolecular triacylglycerol structure[J]. *American Journal of Clinical Nutrition*, 1995, 61(1): 56-61.

[9] CHAKRA W, CLAUDIO C, PETER W, et al. Docosahexaenoic Acid is more stable to oxidation when located at the $sn-2$ position of triacylglycerol compared to $sn-1(3)$ [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2008, 85(6): 543-548.

[10] 冯纳, 钟海雁, 周波, 等. 不同物种茶油脂肪酸组成及其在 $Sn-2$ 位上的分布[J]. *食品与机械*, 2016, 32(3): 20-23.

[11] 韦伟, 冯凤琴. $sn-1,3$ 位专一性脂肪酶在食品中的应用[J]. *中国粮油学报*, 2012, 27(2): 122-128.

[12] 袁小武, 邓泽元, 李静, 等. 胰脂肪酶法测定食用油甘油三酯中脂肪酸的位置分布[J]. *食品科学*, 2008, 29(11): 544-547.

[13] MU Hong-yan, JIN Jun, XIE Dan, et al. Combined urea complexation and argentated silica gel column chromatography for concentration and separation of PUFAs from tuna oil: Based on improved DPA level[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2016, 93(8): 1-11.

[14] ALIMENTARIUS C. Standard for infant formula and formulas for special medical purposes intended for infants[J]. *Codex Stan*, 1981, 72: 1-21.

[15] 施万英, 徐甲芬, 蔺淑贤, 等. 高单不饱和脂肪酸型肠内营养剂用于 2 型糖尿病[J]. *中华临床营养杂志*, 2004, 12(1): 39-42.

[16] 王军波, 肖颖, 闫少芳, 等. 膳食脂质对中老年高胆固醇血症患者血清胆固醇的影响[J]. *卫生研究*, 2000, 29(3): 162-163.

[17] 李宏建. 橄榄油食用量、血浆油酸水平与卒中发病率[J]. *国际脑血管病杂志*, 2011(11): 844-844.

[18] 雷琳. 鄱阳湖几种野生淡水鱼及其食物链脂类中脂肪酸特点的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2012: 13-26.

[19] SU Hang, ZHOU Dan, PAN Yuan-xiang, et al. Compensatory induction of *Fads1* gene expression in heterozygous *Fads2*-null mice and by diet with a high $n-6/n-3$ PUFA ratio[J]. *Journal of Lipid Research*, 2016, 57(11): 1 995-2 004.

[20] LEI Lin, LI Jing, LI Guang-yan, et al. Stereospecific analysis of triacylglycerol and phospholipid fractions of five wild freshwater fish from Poyang Lake[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2012, 60(7): 1 857-1 864.