油料资源

DOI: 10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.240626

4种来源鱿鱼内脏油中甘油三酯和甘油磷脂的脂肪酸组成及位置分布

崔 宁[1],李金林[1],胡明明[1],涂宗财[1,2],陈云云[3],彭 斌[1]

(1.江西师范大学 生命科学学院,国家淡水鱼加工技术研发专业中心,南昌 330022;2.南昌大学 食品科学与资源挖掘全国重点实验室,南昌 330047;3.中国水产舟山海洋渔业有限公司,浙江 舟山 316000)

摘要:为挖掘鱿鱼内脏脂质的营养价值,采用超声辅助溶剂法提取4种不同来源〔阿根廷、北太平洋(北太)、赤道和秘鲁〕鱿鱼内脏中油脂,采用固相萃取、专一性酶解和气相色谱-质谱联用(GC-MS)等技术,分析不同鱿鱼内脏油甘油三酯和甘油磷脂的脂肪酸组成及其在甘油骨架上位置分布。结果表明:4种鱿鱼内脏油甘油三酯中共检出42种脂肪酸,包括18种饱和脂肪酸(SFA)、9种单不饱和脂肪酸(MUFA)和15种多不饱和脂肪酸(PUFA),SFA、MUFA和PUFA在甘油三酯中的含量分别为31.79%~33.24%、32.99%~35.02%和33.19%~33.90%;秘鲁和赤道鱿鱼内脏油甘油三酯的SFA含量较高,分别为33.24%和33.11%,显著高于阿根廷与北太鱿鱼($p<0.05$);赤道与秘鲁鱿鱼内脏油甘油三酯的MUFA含量无显著差异($p>0.05$),但显著低于阿根廷和北太鱿鱼($p<0.05$);赤道、阿根廷和秘鲁鱿鱼内脏油甘油三酯的PUFA含量无显著差异($p>0.05$),显著高于北太鱿鱼($p<0.05$);MUFA主要分布在甘油三酯的Sn-2位(39.78%~41.98%),而SFA和PUFA更易分布在Sn-1,3位,含量分别为32.84%~34.15%和35.62%~36.34%。4种鱿鱼内脏油甘油磷脂中共检出83种脂肪酸,含21种SFA、19种MUFA和43种PUFA;甘油磷脂上3类脂肪酸含量高低顺序为PUFA>SFA>MUFA;阿根廷和北太鱿鱼内脏油甘油磷脂的PUFA含量显著高于赤道与秘鲁鱿鱼($p<0.05$);甘油磷脂的Sn-1位分布的脂肪酸主要为SFA和MUFA,含量分别为40.60%~40.91%和25.10%~25.28%,而Sn-2位分布的脂肪酸主要为PUFA(69.95%~70.10%)。综上,4种不同来源鱿鱼内脏油的甘油三酯和甘油磷脂在脂肪酸组成上存在显著差异,且不同脂肪酸在甘油骨架上的酰化位置具有选择性。

关键词:鱿鱼内脏;鱼油;脂肪酸;位置分布

中图分类号:TS254.9;Q547 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2025)12-0096-10

Composition and positional distribution of fatty acids in triacylglycerols and glycerophospholipids from the viscera oil of four sources squids

CUI Ning[1], LI Jinlin[1], HU Mingming[1], TU Zongcai[1,2], CHEN Yunyun[3], PENG Bin[1]

(1. National R&D Branch Center for Conventional Freshwater Fish Processing, College of Life Science, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China; 2. State Key Laboratory of Food Science and Resources, Nanchang University, Nanchang 330047, China; 3. China Aquatic Products Zhoushan Marine Fisheries Corporation, Zhoushan 316000, Zhejiang, China)

Abstract: To explore the nutritional value of squid visceral lipids, oils were extracted from the viscera of four sources squids (Argentine, North Pacific, Equatorial and Peruvian) using ultrasound-assisted solvent extraction. The fatty acid composition of triacylglycerols and

收稿日期:2024-11-22;**修回日期:**2025-07-18

基金项目:江西省自然科学基金青年基金项目(20232BAB215060);国家自然科学基金项目(32060557);2023年度浙江省博士后科研项目择优资助(319030)

作者简介:崔 宁(1999),女,硕士研究生,研究方向为水产脂质与营养(E-mail)1067841680@qq.com。

通信作者:彭 斌,讲师(E-mail)18507001686@163.com。

glycerophospholipids in squid visceral oils, as well as their positional distribution on the glycerol backbone, were analyzed by solid - phase extraction (SPE), regioselective enzymatic hydrolysis, and gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS). The results showed that a total of 42 fatty acids were identified in triacylglycerols from the viscera oil of four squids, including 18 saturated fatty acids (SFA), 9 monounsaturated fatty acids (MUFA), and 15 polyunsaturated fatty acids (PUFA). The relative contents of SFA, MUFA, and PUFA in triacylglycerols were 31.79% - 33.24%, 32.99% - 35.02%, and 33.19% - 33.90%, respectively. The triacylglycerols from Peruvian, and Equatorial squid viscera oil showed the highest SFA contents (33.24% and 33.11%, respectively), which were significantly higher than those from Argentine and North Pacific squids ($p < 0.05$). There was no significant difference in MUFA content of triacylglycerols of viscera oil between Equatorial and Peruvian squids($p > 0.05$), but their levels were significantly lower than those from Argentine and North Pacific squids ($p < 0.05$). Regarding PUFA, no significant differences were found among Equatorial, Argentine, and Peruvian squids ($p > 0.05$), but their levels were significantly higher than that in North Pacific squid ($p < 0.05$). MUFA were predominantly esterified at the Sn - 2 position of triacylglycerols (39.78% - 41.98%), while SFA and PUFA showed preferential localization at the Sn - 1,3 positions, accounting for 32.84% - 34.15% and 35.62% - 36.34% of total fatty acids, respectively. A total of 83 fatty acids were identified in glycerophospholipids, comprising 21 SFA, 19 MUFA, and 43 PUFA. The relative contents of these fatty acid classes in glycerophospholipids followed the hierarchical order: PUFA > SFA > MUFA. The contents of PUFA in visceral glycerophospholipids in Argentine and North Pacific squids were significantly higher than those in Equatorial and Peruvian squids ($p < 0.05$). The fatty acids at the Sn - 1 position of the glycerophospholipids were primarily SFA and MUFA, accounting for 40.60% - 40.91% and 25.10% - 25.28%, respectively. In contrast, the Sn - 2 position was predominantly occupied by PUFA (69.95% - 70.10%). In conclusion, triacylglycerols and glycerophospholipids of squid viscera oils from four different sources differ significantly in fatty acid composition, and the acylation positions of different fatty acids on the glycerol backbone are selective.

Key words: squid viscera; fish oil; fatty acid; positional distribution

鱿鱼是头足类海洋动物中枪乌贼和柔鱼的俗称,在我国远洋渔获资源和水产加工中具有重要地位。国内市场上的鱿鱼品种主要包括阿根廷鱿鱼(*Illes argentinus*)、北太平洋鱿鱼(*Todarodes pacificus*)和秘鲁鱿鱼(*Dosidicus gigas*)[1]。近年来,东南太平洋公海赤道渔场也发现大量赤道鱿鱼[2]。在鱿鱼加工过程中,产生大量鱼眼、鱼皮、软骨、内脏等废弃物,其中内脏占比最大,其处理方式主要为丢弃或用作饲料,造成环境污染和资源浪费[3]。研究表明,鱿鱼内脏脂肪含量高达 20% ~ 30%,且多不饱和脂肪酸(PUFA)占比与海水鱼(如沙丁鱼等[3-4])相似。因此,鱿鱼内脏脂肪的开发利用成为研究热点。

脂肪酸在生物体中扮演着重要作用,不同脂肪酸的机体脂质代谢及营养学功能也存在差异。按饱和度可将其分为饱和脂肪酸(SFA)、单不饱和脂肪酸(MUFA)和 PUFA。其中,PUFA 尤其是 ω - 3 PUFA,具有清理血管、促进大脑发育、抗氧化等生理功能[5]。岳福鹏等[6]研究发现,与猪油相比,鱿鱼内脏油可以减少小鼠血清中总胆固醇(TC)、甘油三酯(TG)和低密度脂蛋白胆固醇(LDL - C)的蓄积,改善血脂平衡。Moovendhan 等[7]研究发现,鱿鱼肝脏油具有良好的 DPPH 自由基清除活性和肺癌细胞抑制活性。此外,脂肪酸在甘油骨架上的酰化位置与物种、环境等相关,同时酰化位置也会影响脂肪酸的消化吸收特性。Chen 等[8]研究发现,鱼油中的二十二碳六烯酸(DHA)主要分布在甘油三酯的 Sn - 2 位,其能起到降低脂肪酸合成酶活性的作用,进而达到降低肝脏 TG 的效果。胡盛本[9]、王俊芳[10]等研究发现,Sn - 2 位棕榈酸可促进人体对钙的吸收,同时也会影响其他脂肪酸,如硬脂酸和豆蔻酸的吸收和代谢。Ruiz - Lopez 等[11]对鲑鱼油中的酰基甘油分析发现,Sn - 2 位不饱和脂肪酸的氧化稳定性大于 Sn - 1,3 位。然而,目前对不同产地鱿鱼内脏油

脂肪酸的组成及其在甘油三酯和甘油磷脂中的位置分布情况鲜有报道。

本研究采用超声辅助溶剂法提取4种来源〔阿根廷、北太平洋(北太)、赤道、秘鲁〕鱿鱼内脏油,并采用固相萃取分离、专一性酶解及气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术等研究不同来源鱿鱼内脏油的甘油三酯和甘油磷脂的脂肪酸组成及其在甘油骨架不同酰化位置的分布差异,以期为鱿鱼内脏的高值化利用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

北太、秘鲁、赤道和阿根廷鱿鱼内脏,中国水产舟山海洋渔业有限公司;脂肪酸甲酯混标,美国Sigma公司;环己烷、正己烷、正戊烷、甲醇、氢氧化钠,分析纯,广东西陇化工有限公司;磷脂酶A_1(酶活力2 000 U/g),丹麦诺维信公司;胰脂酶-L3126(酶活力100 000 U/g),美国西格玛奥德里奇贸易有限公司。

KH-500DE型数控超声波清洗器,昆山禾创超声仪器有限公司;JCS-21002C型精密电子分析天平,上海然浩电子有限公司;N-1100旋转蒸发仪,上海爱朗仪器有限公司;8890型气相色谱-质谱联用仪、C18固相微萃取柱,美国Agilent公司。

1.2 实验方法

1.2.1 鱿鱼内脏油的提取

鱿鱼内脏粉碎后,以6号溶剂(74%正己烷+16%环己烷+10%正戊烷)为萃取剂,在料液比1∶1、超声温度50 ℃、超声功率300 W、超声时间30 min的条件下进行提取,在50 ℃下利用旋转蒸发仪除去溶剂后得到鱿鱼内脏油。

1.2.2 鱿鱼内脏油甘油三酯和甘油磷脂的分离

参考Breil等[12]的方法,采用Florisil固相萃取柱对鱿鱼内脏油中的甘油三酯进行分离。首先用6 mL正己烷(色谱级)活化Florisil固相萃取柱,随后取30 mg鱿鱼内脏油样品溶于1 mL正己烷中并上样,采用2倍柱体积的洗脱溶剂(正己烷与无水乙醚体积比9∶1)进行洗脱,收集洗脱液,氮吹去除洗脱溶剂后得甘油三酯。

参考吴芮等[13]的方法,洗脱甘油三酯后,用12 mL无水甲醇继续洗脱小柱,收集洗脱液,氮吹去除洗脱溶剂后得甘油磷脂。

1.2.3 脂质及其不同位置脂肪酸组成的测定

1.2.3.1 酶解

甘油三酯酶解[14]:取10 mL Tris-HCl缓冲液(0.05 mol/L,pH 7.5)于50 mL离心管中,依次加入0.5 mL 0.01 mol/L的二丁基羟基甲苯、10 mg鱿鱼内脏油甘油三酯、2.5 mL 0.05 mg/mL的胆酸钠和10 mg胰脂酶-L3126,涡旋1 min混匀样品,在37 ℃水浴反应30 min后,取等体积的三氯甲烷加入离心管终止反应。以5 000 r/min离心5 min,取上层有机相用无水硫酸钠除水后氮气吹干备用。

甘油磷脂酶解[15]:取10 mg鱿鱼内脏油甘油磷脂于50 mL离心管中,加入10 mL去离子水均质分散,随后加入10 mg磷脂酶A_1,涡旋1 min混匀样品,在37 ℃水浴反应30 min后沸水浴灭酶3 min以终止反应。取等体积的三氯甲烷加入离心管中混匀,以5 000 r/min离心5 min,取上层有机相用无水硫酸钠除水后氮气吹干备用。

1.2.3.2 Sn-1、Sn-2、Sn-1,3位脂肪酸的分离

参考Gotoh等[16]的方法,采用Silica固相萃取柱[17]对甘油三酯的Sn-2、Sn-1,3位脂肪酸和甘油磷脂的Sn-2、Sn-1位脂肪酸进行分离。用6 mL正己烷复溶酶解混合物并转移至Silica固相萃取柱中(事先用6 mL正己烷活化并平衡的小柱),随后依次用12 mL洗脱液A(正己烷与乙醚体积比85∶15)、B(正己烷与乙醚体积比70∶30)、C(乙醚与乙酸体积比95∶5)进行洗脱,得到Sn-1,3(Sn-1)位脂肪酸(洗脱液A)和Sn-2位的甘油一酯(洗脱液C)组分。氮气吹干后用1 mL正己烷复溶备用。

1.2.3.3 脂肪酸组成和位置分布分析

参考李金林等[17]的方法进行甲酯化。分别称取15 mg上述鱿鱼内脏油甘油三酯和甘油磷脂及其酶解的不同位置脂肪酸组分,加入2 mL正己烷、100 μL 4%的氢氧化钠甲醇溶液,涡旋1 min后,37 ℃水浴反应35 min,取1 mL上清液过0.22 μm有机膜,待GC-MS测定。

GC-MS条件:Agilent HP-5MS石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);升温程序为初始温度45 ℃,保持4 min,以13 ℃/min的速度升温至175 ℃,保持27 min,再以4 ℃/min的速度升温至215 ℃,保持35 min,总共持续86 min;载气为氦气(99.99%),流速1.0 mL/min,压力2.4 kPa;进样量3 μL;分流比5∶1;正负离子扫描模式;电喷雾的毛细管电压1.0 kV;注入电压40 V;碰撞能量6 eV;离子源温度120 ℃;溶剂去除温度500 ℃;载气流速900 L/h;扫描范围(m/z)200~2 000,分辨率30 000。实验期间制备由所有测试样本的混合物构成的质量控制(QC)样品。在仪器测试中,每6个分析样品插入1个QC样品。去除QC样品中相对标

准偏差(RSD)大于 30% 的变量。通过对比目标峰和标准品的保留时间以及数据库检索进行定性分析,采用峰面积归一化法进行定量分析。

1.2.4　数据处理

所有实验重复 3 次,结果以“平均值 ± 标准偏差”表示。采用 SPSS 24.0 软件进行数据分析,通过 LSD 模型分析样品之间的差异显著性(ANOVA)($p<0.05$),采用 Origin 2019 软件绘图。

2　结果与分析

2.1　4 种鱿鱼内脏油的甘油三酯脂肪酸组成与位置分布分析

2.1.1　甘油三酯脂肪酸组成分析

4 种鱿鱼内脏油甘油三酯中共检出 42 种脂肪酸,包括 18 种 SFA、9 种 MUFA 和 15 种 PUFA。4 种鱿鱼内脏油的甘油三酯主要脂肪酸组成与含量如表 1 所示。

表 1　4 种鱿鱼内脏油的甘油三酯主要脂肪酸组成与含量

Table 1　Fatty acid composition and content of triacylglycerols in the viscera oil of four squids　　%

脂肪酸	阿根廷	北太	赤道	秘鲁
C14:0	4.29 ± 0.07^{a}	3.92 ± 0.05^{c}	4.02 ± 0.06^{bc}	4.06 ± 0.05^{b}
C15:0	1.68 ± 0.02^{ab}	1.63 ± 0.14^{b}	1.79 ± 0.03^{a}	1.76 ± 0.01^{ab}
C16:0	14.39 ± 0.07^{b}	14.22 ± 0.33^{b}	14.81 ± 0.08^{a}	14.89 ± 0.10^{a}
C16:1	4.10 ± 0.06^{a}	3.83 ± 0.06^{b}	3.89 ± 0.03^{b}	3.84 ± 0.05^{b}
C17:0	2.56 ± 0.01^{c}	2.62 ± 0.04^{b}	2.72 ± 0.01^{a}	2.72 ± 0.01^{a}
C17:1	2.38 ± 0.01^{a}	2.41 ± 0.10^{a}	2.38 ± 0.02^{a}	2.36 ± 0.03^{a}
C18:0	3.74 ± 0.02^{c}	3.95 ± 0.08^{b}	4.05 ± 0.02^{a}	4.08 ± 0.03^{a}
C18:1	13.52 ± 0.09^{a}	13.44 ± 0.05^{ab}	13.00 ± 0.09^{c}	13.25 ± 0.20^{b}
C18:2	2.53 ± 0.01^{a}	2.53 ± 0.14^{a}	2.64 ± 0.02^{a}	2.63 ± 0.01^{a}
C18:4	1.61 ± 0.02^{a}	1.29 ± 0.13^{b}	1.29 ± 0.04^{b}	1.33 ± 0.02^{b}
C19:0	0.98 ± 0.01^{b}	1.00 ± 0.03^{b}	1.08 ± 0.01^{a}	1.08 ± 0.00^{a}
C20:1	7.21 ± 0.10^{b}	7.71 ± 0.12^{a}	7.15 ± 0.05^{b}	7.18 ± 0.02^{b}
C20:2	1.02 ± 0.02^{ab}	1.08 ± 0.13^{a}	0.82 ± 0.01^{c}	0.90 ± 0.05^{bc}
C20:4	0.96 ± 0.00^{b}	0.96 ± 0.01^{b}	0.98 ± 0.01^{a}	1.00 ± 0.01^{a}
C20:5	8.25 ± 0.05^{a}	7.63 ± 0.13^{b}	7.73 ± 0.10^{b}	7.70 ± 0.12^{b}
C22:1	4.39 ± 0.15^{ab}	4.74 ± 0.46^{a}	3.97 ± 0.11^{bc}	3.87 ± 0.12^{c}
C22:5	2.12 ± 0.00^{c}	2.18 ± 0.02^{b}	2.25 ± 0.01^{a}	2.24 ± 0.01^{a}
C22:6	14.38 ± 0.04^{c}	14.78 ± 0.21^{b}	15.35 ± 0.10^{a}	15.15 ± 0.04^{a}
C24:1	1.74 ± 0.09^{b}	1.89 ± 0.09^{a}	1.68 ± 0.02^{b}	1.64 ± 0.01^{b}
SFA	32.03 ± 0.16^{b}	31.79 ± 0.78^{b}	33.11 ± 0.16^{a}	33.24 ± 0.11^{a}
MUFA	34.27 ± 0.21^{b}	35.02 ± 0.75^{a}	32.99 ± 0.06^{c}	33.07 ± 0.06^{c}
PUFA	33.70 ± 0.05^{a}	33.19 ± 0.03^{b}	33.90 ± 0.14^{a}	33.69 ± 0.17^{a}

注:含量小于 1% 的脂肪酸未列出,下同。同行不同字母表示差异显著($p<0.05$)

Note: Fatty acids with a content less than 1% are not listed, the same below. Different letters in the same row indicate significant differences ($p<0.05$)

由表 1 可知,4 种鱿鱼内脏油的甘油三酯中 SFA、MUFA 和 PUFA 的含量范围分别为 31.79% ~ 33.24%、32.99% ~ 35.02% 和 33.19% ~ 33.90%。其中,秘鲁鱿鱼内脏油甘油三酯的 SFA 含量(33.24%)最高,显著高于阿根廷和北太鱿鱼($p<0.05$),但与赤道鱿鱼无显著差异($p>0.05$)。4 种鱿鱼内脏油甘油三酯的 MUFA 含量顺序依次为北太(35.02%) > 阿根廷(34.27%) > 秘鲁(33.07%) > 赤道(32.99%),其中赤道与秘鲁鱿鱼内脏油甘油三酯的 MUFA 含量无显著差异($p>0.05$)。赤道鱿鱼内脏油甘油三酯的 PUFA 含量(33.90%)最高,显著高于北太鱿鱼($p<0.05$),而与阿根廷和秘鲁鱿鱼无显著差异($p>0.05$)。不同个体之间脂质的差异可能是由于它们的地理来源、捕捞季节、饮食、生殖阶段等不同所致[18]。除秘鲁和赤道鱿鱼外,其余 2 种鱿鱼内脏油甘油三酯的 3 类脂肪酸含量遵循 MUFA > PUFA > SFA 规律,与 Zhang 等[19]研究中 *Sillago sihama* 的脂质组成相似。

不同来源的鱿鱼内脏甘油三酯 SFA 组成丰富。C16:0 含量最高,在 14.22% ~ 14.89% 之间,占 SFA 的 45% 左右,赤道和秘鲁鱿鱼内脏油甘油三酯的 C16:0 含量显著高于阿根廷和北太鱿鱼($p<0.05$);其次是 C14:0,含量在 3.92% ~ 4.29%,阿根廷鱿鱼内脏油甘油三酯的 C14:0 含量显著高于其他 3 种鱿

鱼($p<0.05$)。C18:0 在 4 种鱿鱼内脏油甘油三酯中的含量在 3.74% ~4.08%,赤道和秘鲁鱿鱼内脏油甘油三酯的 C18:0 含量显著高于阿根廷和北太鱿鱼($p<0.05$)。C15:0、C17:0、C19:0 作为奇数碳脂肪酸,含量较低。脂肪的营养特性在很大程度上取决于具有促进健康特性的有益脂肪酸谱,而 SFA 一般被认为是非有益脂肪酸,其摄入往往会引起血脂升高,增加心血管疾病等患病风险[20]。

MUFA 是鱿鱼内脏油甘油三酯脂肪酸的重要组成部分。4 种鱿鱼内脏油甘油三酯中的 MUFA 平均含量为 33.84%,与海鱼肌肉 MUFA 的平均含量(32.70%)[21] 相近。4 种鱿鱼内脏油甘油三酯 MUFA 中,C16:1(3.83% ~4.10%)、C17:1(2.36% ~2.41%)、C18:1(13.00% ~13.52%)、C20:1(7.15% ~7.71%)、C22:1(3.87% ~4.74%)、C24:1(1.64% ~1.89%)为主要 MUFA,其余 MUFA 含量在 1% 以下。研究表明,MUFA 具有提高高密度脂蛋白胆固醇(HDL-C)水平,降低 LDL-C 水平和 TC/HDL-C 比例的作用[22]。

PUFA 被称为具有促进健康特性的有益脂肪酸。4 种鱿鱼内脏油甘油三酯的 PUFA 含量比较接近,在 33.19% ~33.90%。二十碳五烯酸(EPA)和 DHA 是重要的长链 $\omega-3$ PUFA,在人体大脑和视网膜中含量丰富,对胎儿的神经元、视网膜和免疫功能正常发育很重要。此外,EPA 和 DHA 具有缓解炎症、外周动脉疾病、主要冠状动脉疾病等的潜力[23]。4 种鱿鱼内脏油甘油三酯的 DHA 和 EPA 总含量占 PUFA 的 67% 左右,占主导地位。其中,DHA 含量最高,为 14.38% ~15.35%。4 种鱿鱼内脏油甘油三酯 DHA 含量顺序由高到低依次为赤道鱿鱼(15.35%)、秘鲁鱿鱼(15.15%)、北太鱿鱼(14.78%)、阿根廷鱿鱼(14.38%),但 DHA 含量在赤道与秘鲁鱿鱼内脏甘油三酯中无显著差异($p>0.05$)。EPA 含量在 7.63% ~8.25%,阿根廷鱿鱼内脏油甘油三酯的 EPA 含量显著高于其他 3 种鱿鱼($p<0.05$)。另外,C18:2 含量为 2.53% ~2.64%,C22:5 含量为 2.12% ~2.25%。4 种鱿鱼内脏油甘油三酯中其余 PUFA 含量均较低。

2.1.2 甘油三酯 Sn-1,3、Sn-2 位脂肪酸分布分析

4 种鱿鱼内脏油甘油三酯 Sn-1,3 位共检出 34 种脂肪酸,Sn-2 位共检出 29 种脂肪酸。4 种鱿鱼内脏油甘油三酯 Sn-1,3、Sn-2 位主要脂肪酸组成与含量如表 2 所示。

表 2 4 种鱿鱼内脏油甘油三酯 Sn-1,3、Sn-2 位主要脂肪酸组成与含量

Table 2 Sn-2/Sn-1,3 fatty acid composition and contents of triacylglycerols in the viscera oil of four squids %

脂肪酸	阿根廷		北太		赤道		秘鲁	
	Sn-2	Sn-1,3	Sn-2	Sn-1,3	Sn-2	Sn-1,3	Sn-2	Sn-1,3
C6:0	1.03±0.01^{A}	0.53±0.01^{a}	1.04±0.12^{A}	0.52±0.07^{a}	1.13±0.01^{A}	0.58±0.01^{a}	1.13±0.01^{A}	0.57±0.01^{a}
C9:0	1.57±0.01^{A}	0.53±0.01^{b}	1.63±0.13^{A}	0.55±0.07^{ab}	1.68±0.03^{A}	0.60±0.01^{a}	1.68±0.02^{A}	0.60±0.01^{ab}
C10:3	1.07±0.02^{AB}	nd	1.01±0.10^{B}	nd	1.16±0.01^{A}	nd	1.11±0.00^{A}	nd
C11:3	1.02±0.02^{A}	nd	0.91±0.03^{B}	nd	0.94±0.01^{B}	nd	0.94±0.01^{B}	nd
C11:4	1.48±0.01^{C}	nd	1.56±0.02^{B}	nd	1.60±0.00^{A}	nd	1.56±0.01^{B}	nd
C14:0	9.00±0.15^{A}	1.94±0.02^{a}	8.16±0.11^{B}	1.80±0.02^{c}	8.33±0.15^{B}	1.86±0.02^{b}	8.40±0.11^{B}	1.88±0.02^{b}
C15:0	nd	2.52±0.03^{ab}	nd	2.45±0.21^{b}	nd	2.68±0.04^{a}	nd	2.64±0.02^{ab}
C16:0	10.16±0.05^{B}	16.51±0.08^{b}	10.01±0.33^{B}	16.32±0.33^{b}	10.66±0.09^{A}	16.89±0.08^{a}	10.76±0.06^{A}	16.95±0.13^{a}
C16:1	4.13±0.07^{A}	4.09±0.05^{a}	3.89±0.24^{A}	3.80±0.03^{b}	4.05±0.07^{A}	3.81±0.06^{b}	4.01±0.03^{A}	3.76±0.08^{b}
C17:0	2.47±0.03^{C}	2.60±0.01^{c}	2.56±0.05^{B}	2.66±0.03^{b}	2.68±0.02^{A}	2.73±0.01^{a}	2.69±0.00^{A}	2.73±0.01^{a}
C17:1	7.13±0.04^{A}	nd	7.22±0.30^{A}	nd	7.13±0.04^{A}	nd	7.07±0.10^{A}	nd
C18:0	1.88±0.02^{C}	4.67±0.02^{c}	1.96±0.01^{B}	4.94±0.11^{b}	1.98±0.01^{AB}	5.08±0.026^{a}	2.01±0.02^{A}	5.12±0.03^{a}
C18:1	17.97±0.11^{A}	11.30±0.08^{a}	17.95±0.14^{A}	11.19±0.02^{ab}	17.08±0.14^{C}	10.96±0.06^{c}	17.56±0.28^{B}	11.09±0.16^{bc}
C18:2	2.06±0.02^{AB}	2.77±0.02^{a}	2.00±0.08^{B}	2.79±0.18^{a}	2.08±0.01^{AB}	2.92±0.03^{a}	2.09±0.01^{A}	2.90±0.02^{a}
C18:3	1.00±0.01^{A}	0.52±0.00^{a}	0.97±0.01^{B}	0.49±0.03^{a}	1.02±0.02^{A}	0.52±0.01^{a}	1.01±0.01^{A}	0.50±0.02^{a}
C18:4	nd	2.41±0.03^{a}	nd	1.93±0.19^{b}	nd	1.93±0.06^{b}	nd	1.99±0.03^{b}
C19:0	2.46±0.01^{B}	0.24±0.00^{b}	2.50±0.09^{B}	0.25±0.00^{b}	2.74±0.02^{A}	0.26±0.01^{a}	2.73±0.01^{A}	0.26±0.00^{a}
C19:1	nd	0.45±0.01^{b}	nd	0.49±0.02^{a}	nd	0.44±0.00^{b}	nd	0.45±0.01^{b}
C20:1	7.07±0.03^{C}	7.29±0.13^{b}	7.59±0.01^{A}	7.78±0.19^{a}	7.33±0.11^{B}	7.06±0.03^{b}	7.39±0.04^{B}	7.07±0.04^{b}
C20:2	1.82±0.03^{AB}	0.61±0.05^{ab}	1.91±0.11^{A}	0.66±0.14^{a}	1.75±0.01^{B}	0.36±0.01^{c}	1.74±0.02^{B}	0.47±0.08^{bc}
C20:3	nd	0.73±0.02^{b}	nd	0.77±0.01^{a}	nd	0.77±0.01^{a}	nd	0.76±0.01^{a}
C20:4	1.91±0.01^{B}	0.49±0.01^{a}	1.90±0.02^{B}	0.49±0.01^{a}	1.99±0.03^{A}	0.48±0.01^{a}	2.01±0.02^{A}	0.49±0.01^{a}

续表 2　　%

脂肪酸	阿根廷		北太		赤道		秘鲁	
	Sn－2	Sn－1,3	Sn－2	Sn－1,3	Sn－2	Sn－1,3	Sn－2	Sn－1,3
C20:5	7.92±0.05^{A}	8.41±0.07^{a}	7.41±0.16^{B}	7.73±0.12^{b}	7.47±0.09^{B}	7.86±0.11^{b}	7.38±0.11^{B}	7.85±0.12^{b}
C22:1	4.01±0.30^{A}	4.57±0.07^{b}	4.37±0.69^{A}	4.93±0.34^{a}	3.24±0.24^{B}	4.33±0.05^{b}	3.04±0.22^{B}	4.28±0.07^{b}
C22:5	0.90±0.00^{B}	2.74±0.00^{c}	0.95±0.02^{A}	2.80±0.03^{b}	0.98±0.02^{A}	2.89±0.00^{a}	0.95±0.03^{A}	2.88±0.01^{a}
C22:6	8.84±0.05^{B}	17.16±0.04^{c}	9.24±0.29^{A}	17.54±0.17^{b}	9.54±0.09^{A}	18.25±0.13^{a}	9.30±0.05^{A}	18.08±0.03^{a}
C24:1	nd	2.61±0.13^{b}	nd	2.84±0.14^{a}	nd	2.51±0.03^{b}	nd	2.47±0.01^{b}
SFA	30.27±0.21^{B}	32.91±0.14^{b}	29.71±0.66^{B}	32.84±0.83^{b}	31.21±0.14^{A}	34.07±0.20^{a}	31.42±0.04^{A}	34.15±0.17^{a}
MUFA	41.21±0.24^{A}	30.80±0.20^{b}	41.98±0.84^{A}	31.54±0.70^{a}	39.78±0.05^{B}	29.59±0.12^{c}	39.99±0.23^{B}	29.61±0.06^{c}
PUFA	28.52±0.12^{B}	36.29±0.07^{a}	28.32±0.19^{B}	35.62±0.13^{b}	29.02±0.10^{A}	36.34±0.16^{a}	28.60±0.21^{B}	36.24±0.16^{a}

注:nd 表示未检出,下同;同行不同大写字母表示 Sn－2 位脂肪酸含量存在显著差异($p<0.05$);同行不同小写字母表示 Sn－1,3 位脂肪酸含量存在显著差异($p<0.05$)

Note: nd. Not detected, the same below; different uppercase letters in the same row indicate significant differences in fatty acid content in the Sn－2 position ($p<0.05$); different lowercase letters in the same row indicate significant differences in fatty acid content in the Sn－1,3 position ($p<0.05$)

由表 2 可知,部分脂肪酸仅在 Sn－1,3 位分布,而部分脂肪酸仅在 Sn－2 位分布。4 种鱿鱼内脏油甘油三酯 Sn－1,3、Sn－2 位均有 SFA、MUFA 以及 PUFA 分布,但不同来源的鱿鱼内脏油甘油三酯 Sn－2、Sn－1,3 位上脂肪酸含量存在差异。

SFA 在 4 种鱿鱼内脏油甘油三酯 Sn－1,3 位的含量略高于 Sn－2 位,Sn－1,3 位的 SFA 含量在 32.84%～34.15%之间,Sn－2 位的含量在 29.71%～31.42%之间,赤道与秘鲁鱿鱼内脏油甘油三酯 Sn－2、Sn－1,3 位的 SFA 含量均显著高于阿根廷与北太鱿鱼($p<0.05$)。在鱿鱼内脏油甘油三酯中,C16:0 对 Sn－1,3 位具有更高的选择性,而在人乳脂中,C16:0 对 Sn－2 位具有更高的选择性[24]。MUFA 主要分布在甘油三酯的 Sn－2 位(39.78%～41.98%),Sn－1,3 位 MUFA 的含量为 29.59%～31.54%,阿根廷与北太鱿鱼内脏油甘油三酯 Sn－2 位的 MUFA 含量无显著差异($p>0.05$),但显著高于赤道与秘鲁鱿鱼($p<0.05$)。北太鱿鱼内脏油甘油三酯 Sn－1,3 位的 MUFA 含量显著高于其他 3 种鱿鱼($p<0.05$)。PUFA 主要分布在甘油三酯的 Sn－1,3 位(35.62%～36.34%),Sn－2 位上 PUFA 含量为 28.32%～29.02%,赤道鱿鱼内脏油甘油三酯 Sn－2 位的 PUFA 含量显著高于其他 3 种鱿鱼($p<0.05$)。阿根廷、赤道、秘鲁鱿鱼内脏油甘油三酯 Sn－1,3 位的 PUFA 含量无显著差异,均显著高于北太鱿鱼($p<0.05$)。

EPA 和 DHA 含量在 4 种鱿鱼内脏油甘油三酯的 Sn－2 和 Sn－1,3 位存在差异。Sn－2 位的 EPA 含量在 7.38%～7.92%之间,阿根廷鱿鱼内脏油甘油三酯的 EPA 含量最高,显著高于其他 3 种鱿鱼($p<0.05$)。Sn－1,3 位的 EPA 含量在 7.73%～8.41%之间,同样是阿根廷鱿鱼内脏油甘油三酯的 EPA 含量最高。Sn－2 位的 DHA 含量在 8.84%～9.54%之间,北太、赤道、秘鲁鱿鱼内脏油甘油三酯 Sn－2 位的 DHA 含量无显著差异($p>0.05$),但均显著高于阿根廷鱿鱼($p<0.05$)。Sn－1,3 位的 DHA 含量在 17.16%～18.25%之间,赤道鱿鱼的最高,显著高于阿根廷和北太鱿鱼($p<0.05$),与秘鲁鱿鱼无显著差异($p>0.05$)。

2.2　4 种鱿鱼内脏油的甘油磷脂脂肪酸组成与位置分布分析

2.2.1　甘油磷脂脂肪酸组成分析

4 种鱿鱼内脏油甘油磷脂中共检出 83 种脂肪酸,较甘油三酯(42 种)丰富,包括 21 种 SFA、19 种 MUFA、43 种 PUFA。4 种鱿鱼内脏油甘油磷脂主要脂肪酸组成与含量如表 3 所示。

表 3　4 种鱿鱼内脏油甘油磷脂主要脂肪酸组成与含量

Table 3　Fatty acid composition and content of glycerophospholipids in the viscera oil of four squids　　%

脂肪酸	阿根廷	北太	赤道	秘鲁
C12:0	1.14±0.01^{a}	1.08±0.00^{b}	1.09±0.01^{ab}	1.10±0.00^{ab}
C14:0	2.87±0.01^{a}	2.76±0.02^{b}	2.78±0.01^{b}	2.83±0.01^{ab}
C14:1	1.36±0.01^{a}	1.29±0.00^{b}	1.32±0.00^{ab}	1.31±0.00^{ab}
C15:0	1.61±0.00^{c}	1.63±0.01^{b}	1.63±0.01^{b}	1.64±0.00^{a}
C16:0	9.55±0.00^{ab}	9.46±0.02^{b}	9.60±0.02^{a}	9.65±0.02^{a}

续表 3 %

脂肪酸	阿根廷	北太	赤道	秘鲁
C16:1	5.48 ±0.02[a]	5.36 ±0.03[b]	5.38 ±0.00[b]	5.39 ±0.00[b]
C17:0	2.68 ±0.02[b]	2.69 ±0.00[b]	2.78 ±0.00[a]	2.79 ±0.01[a]
C17:1	1.85 ±0.00[a]	1.84 ±0.02[a]	1.83 ±0.00[a]	1.84 ±0.00[a]
C18:0	5.23 ±0.01[b]	5.39 ±0.01[a]	5.39 ±0.01[a]	5.40 ±0.01[a]
C18:1	7.11 ±0.02[a]	7.22 ±0.04[a]	7.18 ±0.00[a]	7.17 ±0.01[a]
C18:2	4.66 ±0.01[a]	4.55 ±0.00[ab]	4.50 ±0.00[b]	4.49 ±0.00[b]
C18:3	1.45 ±0.00[a]	1.46 ±0.00[a]	1.50 ±0.01[a]	1.49 ±0.01[a]
C19:0	1.86 ±0.00[b]	1.91 ±0.01[a]	1.93 ±0.01[a]	1.91 ±0.00[a]
C19:1	1.19 ±0.01[b]	1.28 ±0.01[a]	1.29 ±0.00[a]	1.29 ±0.00[a]
C20:0	1.93 ±0.01[b]	1.96 ±0.01[a]	1.97 ±0.00[a]	1.96 ±0.00[a]
C20:1	2.79 ±0.02[b]	2.89 ±0.00[a]	2.86 ±0.00[ab]	2.88 ±0.00[ab]
C20:2	1.66 ±0.01[b]	1.69 ±0.01[a]	1.68 ±0.00[a]	1.69 ±0.01[a]
C20:3	1.58 ±0.01[b]	1.70 ±0.02[a]	1.68 ±0.00[a]	1.68 ±0.00[a]
C20:4	4.40 ±0.01[a]	4.37 ±0.08[a]	4.36 ±0.01[a]	4.41 ±0.01[a]
C20:5	7.89 ±0.02[a]	7.65 ±0.07[b]	7.69 ±0.02[b]	7.61 ±0.02[b]
C22:1	1.49 ±0.00[a]	1.46 ±0.01[ab]	1.44 ±0.01[b]	1.44 ±0.01[b]
C22:5	1.52 ±0.01[ab]	1.53 ±0.01[a]	1.51 ±0.00[b]	1.51 ±0.01[b]
C22:6	9.18 ±0.01[a]	9.12 ±0.04[ab]	9.11 ±0.03[ab]	9.02 ±0.02[b]
C23:0	1.07 ±0.00[a]	1.07 ±0.02[a]	1.06 ±0.01[a]	1.06 ±0.01[a]
C24:1	1.47 ±0.00[a]	1.47 ±0.02[a]	1.40 ±0.01[b]	1.39 ±0.02[b]
SFA	32.07 ±0.10[b]	32.14 ±0.15[b]	32.40 ±0.09[a]	32.51 ±0.09[a]
MUFA	25.65 ±0.11[a]	25.79 ±0.18[a]	25.69 ±0.05[a]	25.70 ±0.07[a]
PUFA	42.35 ±0.16[a]	42.15 ±0.30[a]	41.98 ±0.12[b]	41.86 ±0.14[b]

注:同行不同字母表示差异显著($p<0.05$)

Note: Different letters in the same row indicate significant difference($p<0.05$)

由表 3 可知,4 种鱿鱼内脏油甘油磷脂上 3 类脂肪酸含量由高到低依次为 PUFA > SFA > MUFA。赤道和秘鲁鱿鱼内脏油甘油磷脂的 SFA 含量显著高于北太和阿根廷鱿鱼($p<0.05$),4 种鱿鱼内脏油甘油磷脂的 MUFA 含量无显著差异($p>0.05$),4 种鱿鱼内脏油甘油磷脂中 PUFA 的含量规律与 SFA 相反。

4 种鱿鱼内脏油甘油磷脂中 SFA 含量约为 32%,且含量高于 1% 的 SFA 主要为中长链脂肪酸,包括 C12:0 ~ C23:0 的 9 种脂肪酸,其中 C16:0 含量最高,占 SFA 的 30% 左右,赤道和秘鲁鱿鱼内脏油甘油磷脂的 C16:0 含量显著高于北太鱿鱼($p<0.05$),与阿根廷鱿鱼无显著差异($p>0.05$),其次是 C18:0(5.23% ~5.40%),其在阿根廷鱿鱼内脏油甘油磷脂中的含量显著低于其他 3 种鱿鱼($p<0.05$)。

4 种鱿鱼内脏油甘油磷脂中 MUFA 含量约为 26%,且在不同鱿鱼之间无显著差异($p>0.05$)。MUFA 中主要脂肪酸为 C18:1、C16:1 等。C18:1 是天然油脂中最普遍的脂肪酸之一,也是鱿鱼内脏油甘油磷脂中含量最高的 MUFA,C18:1 含量在 4 种鱿鱼内脏油甘油磷脂中无显著差异($p>0.05$);其次是 C16:1,含量为 5.36% ~5.48%,阿根廷鱿鱼内脏油甘油磷脂的 C16:1 含量显著高于其他 3 种鱿鱼($p<0.05$)。

4 种鱿鱼内脏油甘油磷脂 PUFA 的平均含量为 42.09%,阿根廷和北太鱿鱼内脏油甘油磷脂 PUFA 含量显著高于赤道和秘鲁鱿鱼($p<0.05$)。C18:2、C20:4、C20:5、C22:6 是主要的 PUFA,其中 C22:6 含量(9.02% ~9.18%)最高,占 PUFA 的 22% 左右,在阿根廷鱿鱼内脏油甘油磷脂中含量最高。C20:5 含量仅次于 C22:6,在 7.61% ~7.89% 之间,同样在阿根廷鱿鱼内脏油甘油磷脂中含量最高。C18:2 是必需脂肪酸,其在鱿鱼内脏油甘油磷脂中的含量(4.49% ~4.66%)高于在甘油三酯中的含量(2.53% ~2.64%),阿根廷鱿鱼内脏油甘油磷脂中的 C18:2 含量显著高于赤道和秘鲁鱿鱼($p<0.05$),但与北太鱿鱼无显著差异($p>0.05$)。

2.2.2 甘油磷脂的 Sn - 1、Sn - 2 位脂肪酸分布分析

磷脂是一种含有磷酸基团的极性脂,可分为甘油磷脂和鞘磷脂。目前大多数研究集中在甘油磷

脂,在甘油骨架上存在 1 个磷脂酸和 2 个酰化位点,可分为 Sn－1 位和 Sn－2 位[25]。4 种鱿鱼内脏油甘油磷脂中共检出 59 种脂肪酸,包括 21 种 SFA、17 种 MUFA 和 21 种 PUFA。4 种鱿鱼内脏油甘油磷酯 Sn－1、Sn－2 位主要脂肪酸组成及含量如表 4 所示。

表 4　4 种鱿鱼内脏油甘油磷脂 Sn－1、Sn－2 位主要脂肪酸组成及含量

Table 4　Sn－2/Sn－1 fatty acid composition and contents of glycerophospholipids in the viscera oil of four squids　%

脂肪酸	阿根廷		北太		赤道		秘鲁	
	Sn－1	Sn－2	Sn－1	Sn－2	Sn－1	Sn－2	Sn－1	Sn－2
C8:0	1.00±0.01^{b}	0.29±0.01^{B}	1.05±0.03^{a}	0.31±0.01^{AB}	1.03±0.01^{ab}	0.31±0.01^{AB}	1.06±0.00^{a}	0.31±0.00^{A}
C8:1	1.09±0.02^{b}	nd	1.20±0.03^{a}	nd	1.18±0.02^{a}	nd	1.20±0.01^{a}	nd
C10:0	1.50±0.02^{c}	0.31±0.01^{B}	1.61±0.02^{a}	0.33±0.01^{A}	1.58±0.00^{ab}	0.32±0.01^{AB}	1.57±0.01^{b}	0.32±0.00^{A}
C11:4	0.12±0.00^{b}	1.36±0.02^{C}	0.13±0.00^{a}	1.52±0.02^{A}	0.12±0.00^{b}	1.44±0.01^{B}	0.13±0.00^{a}	1.46±0.01^{B}
C12:0	1.77±0.03^{a}	0.60±0.02^{A}	1.68±0.02^{b}	0.59±0.01^{A}	1.74±0.01^{a}	0.60±0.01^{A}	1.73±0.00^{a}	0.61±0.00^{A}
C14:0	3.75±0.04^{a}	1.44±0.01^{A}	3.57±0.03^{c}	1.27±0.01^{C}	3.61±0.02^{c}	1.33±0.00^{B}	3.68±0.01^{b}	1.34±0.01^{B}
C14:1	1.69±0.01^{a}	0.41±0.01^{A}	1.65±0.02^{b}	0.33±0.01^{C}	1.67±0.01^{b}	0.37±0.01^{B}	1.66±0.00^{b}	0.36±0.01^{B}
C15:0	2.63±0.03^{ab}	1.15±0.01^{A}	2.61±0.02^{b}	1.10±0.06^{A}	2.63±0.01^{ab}	1.15±0.01^{A}	2.65±0.01^{a}	1.13±0.01^{A}
C16:0	12.01±0.20^{a}	6.79±0.02^{A}	11.88±0.05^{b}	6.62±0.02^{C}	11.87±0.04^{b}	6.64±0.02^{C}	11.95±0.02^{a}	6.69±0.02^{B}
C16:1	5.76±0.00^{a}	1.60±0.01^{A}	5.57±0.03^{b}	1.55±0.01^{BC}	5.60±0.01^{b}	1.56±0.01^{B}	5.57±0.00^{b}	1.54±0.00^{C}
C16:2	1.55±0.02^{a}	nd	1.52±0.01^{b}	nd	1.55±0.01^{a}	nd	1.56±0.00^{a}	nd
C17:0	3.48±0.04^{b}	0.90±0.01^{A}	3.48±0.03^{b}	0.89±0.01^{B}	3.52±0.01^{ab}	0.86±0.00^{C}	3.55±0.01^{a}	0.86±0.00^{C}
C17:1	1.68±0.01^{a}	0.33±0.00^{A}	1.65±0.02^{b}	0.33±0.01^{A}	1.64±0.01^{b}	0.32±0.00^{B}	1.64±0.01^{b}	0.32±0.00^{B}
C18:0	6.39±0.03^{d}	1.93±0.00^{B}	6.66±0.01^{a}	2.02±0.01^{A}	6.55±0.02^{c}	2.01±0.00^{A}	6.61±0.03^{b}	2.02±0.02^{A}
C18:1	5.07±0.00^{a}	3.97±0.02^{AB}	5.05±0.01^{a}	3.92±0.02^{C}	5.02±0.01^{b}	3.94±0.02^{BC}	5.01±0.02^{b}	3.99±0.01^{A}
C18:2	3.45±0.01^{a}	6.65±0.02^{A}	3.38±0.02^{b}	6.64±0.05^{A}	3.36±0.01^{bc}	6.60±0.02^{A}	3.34±0.01^{c}	6.60±0.02^{A}
C18:3	2.61±0.01^{a}	1.01±0.00^{A}	2.56±0.01^{b}	0.95±0.02^{C}	2.61±0.01^{a}	0.99±0.00^{AB}	2.56±0.01^{b}	0.98±0.01^{B}
C18:4	2.33±0.01^{a}	0.13±0.00^{A}	2.12±0.02^{d}	0.11±0.01^{B}	2.22±0.02^{b}	0.12±0.00^{AB}	2.17±0.02^{c}	0.13±0.00^{A}
C19:0	2.32±0.02^{ab}	0.49±0.00^{A}	2.35±0.01^{a}	0.49±0.00^{A}	2.33±0.02^{ab}	0.48±0.00^{B}	2.32±0.01^{b}	0.48±0.00^{B}
C19:1	1.66±0.02^{b}	nd	1.73±0.03^{a}	nd	1.75±0.01^{a}	nd	1.76±0.01^{a}	nd
C20:0	2.54±0.03^{b}	0.27±0.01^{B}	2.60±0.03^{a}	0.29±0.00^{A}	2.57±0.01^{ab}	0.29±0.01^{A}	2.56±0.00^{ab}	0.29±0.00^{A}
C20:1	5.21±0.03^{c}	3.13±0.04^{C}	5.40±0.02^{a}	3.29±0.02^{A}	5.34±0.02^{b}	3.23±0.01^{B}	5.37±0.01^{ab}	3.25±0.00^{AB}
C20:2	2.70±0.01^{c}	0.59±0.01^{A}	2.77±0.03^{b}	0.58±0.02^{A}	2.79±0.01^{ab}	0.58±0.01^{A}	2.82±0.01^{a}	0.58±0.00^{A}
C20:3	2.42±0.01^{c}	1.60±0.01^{C}	2.59±0.02^{a}	1.63±0.01^{A}	2.55±0.01^{b}	1.61±0.01^{B}	2.54±0.01^{b}	1.60±0.00^{BC}
C20:4	2.64±0.01^{b}	11.76±0.02^{B}	2.69±0.04^{a}	11.78±0.13^{B}	2.72±0.01^{a}	11.85±0.01^{AB}	2.71±0.00^{a}	11.96±0.01^{A}
C20:5	8.18±0.04^{a}	15.86±0.05^{A}	7.84±0.04^{c}	15.62±0.05^{C}	7.92±0.06^{b}	15.75±0.05^{B}	7.80±0.02^{c}	15.67±0.00^{BC}
C21:0	0.37±0.00^{a}	1.10±0.01^{B}	0.36±0.01^{a}	1.14±0.02^{A}	0.36±0.00^{a}	1.09±0.00^{B}	0.36±0.00^{a}	1.08±0.01^{B}
C22:2	0.09±0.01^{c}	1.12±0.02^{A}	0.12±0.00^{a}	1.03±0.01^{B}	0.12±0.00^{a}	1.04±0.02^{B}	0.11±0.00^{b}	1.04±0.01^{B}
C22:4	0.25±0.00^{c}	1.18±0.01^{B}	0.28±0.01^{b}	1.20±0.02^{AB}	0.29±0.00^{a}	1.19±0.01^{AB}	0.29±0.01^{a}	1.21±0.00^{A}
C22:5	0.84±0.02^{b}	3.10±0.01^{AB}	0.88±0.01^{a}	3.11±0.02^{A}	0.86±0.01^{b}	3.08±0.02^{B}	0.86±0.01^{b}	3.09±0.01^{AB}
C22:6	5.37±0.02^{a}	23.18±0.03^{C}	5.24±0.00^{b}	23.43±0.17^{A}	5.22±0.03^{b}	23.39±0.03^{AB}	5.13±0.03^{c}	23.22±0.05^{BC}
C23:0	0.84±0.01^{b}	2.19±0.02^{B}	0.87±0.01^{a}	2.22±0.03^{A}	0.87±0.01^{a}	2.19±0.01^{B}	0.87±0.01^{a}	2.18±0.00^{B}
C24:2	0.38±0.00^{a}	0.16±0.00^{A}	0.37±0.01^{a}	0.15±0.00^{B}	0.37±0.00^{a}	0.16±0.00^{A}	0.38±0.00^{a}	0.16±0.00^{A}
SFA	40.60±0.04^{c}	19.02±0.10^{A}	40.76±0.08^{b}	18.87±0.03^{B}	40.69±0.07^{bc}	18.84±0.08^{B}	40.91±0.03^{a}	18.92±0.01^{AB}
MUFA	25.10±0.05^{b}	11.03±0.02^{A}	25.28±0.10^{a}	11.04±0.07^{A}	25.15±0.06^{ab}	11.06±0.01^{A}	25.20±0.04^{ab}	11.09±0.05^{A}
PUFA	34.30±0.04^{a}	69.95±0.08^{A}	33.97±0.17^{bc}	70.09±0.10^{A}	34.16±0.13^{ab}	70.10±0.08^{A}	33.89±0.05^{c}	69.99±0.04^{A}

注:同行不同大写字母表示 Sn－2 位脂肪酸含量存在显著差异($p<0.05$);同行不同小写字母表示 Sn－1 位脂肪酸含量存在显著差异($p<0.05$)

Note: Different uppercase letters in the same row indicate significant differences in fatty acid content in the Sn－2 position ($p<0.05$); different lowercase letters in the same row indicate significant differences in fatty acid content in the Sn－1 position ($p<0.05$)

由表 4 可知,鱿鱼内脏油甘油磷脂甘油骨架上 SFA 更易分布在 Sn－1 位,其在 Sn－1 位和 Sn－2 位含量分别为 40.60% ~ 40.91% 和 18.84% ~ 19.02%。阿根廷鱿鱼内脏油甘油磷脂 Sn－2 位

SFA 含量(19.02%)显著高于北太和赤道鱿鱼($p<0.05$),但 Sn-1 位 SFA 含量(40.60%)显著低于北太和秘鲁鱿鱼($p<0.05$)。经测定,4 种鱿鱼内脏油甘油磷脂的 SFA 包含C4:0 ~ C23:0 等不同碳链长脂肪酸,含量较高的 SFA 依次为 C16:0、C18:0、C14:0 和 C17:0,在 Sn-1 位含量分别为 11.87% ~ 12.01%、6.39% ~ 6.66%、3.57% ~ 3.75% 和 3.48% ~ 3.55%,Sn-2 位含量分别为 6.62% ~ 6.79%、1.93% ~ 2.02%、1.27% ~ 1.44% 和 0.86% ~ 0.90%。阿根廷鱿鱼和秘鲁鱿鱼内脏油甘油磷脂 Sn-1 和 Sn-2 位 C16:0 含量显著高于北太和赤道鱿鱼($p<0.05$)。4 种鱿鱼内脏油甘油磷脂 Sn-1 位 C18:0 含量之间存在显著差异($p<0.05$),由高到低依次为北太鱿鱼(6.66%)、秘鲁鱿鱼(6.61%)、赤道鱿鱼(6.55%)和阿根廷鱿鱼(6.39%),且阿根廷鱿鱼内脏油甘油磷脂 Sn-2 位 C18:0 含量(1.93%)显著低于其余 3 种鱿鱼($p<0.05$)。SFA 主要以偶数碳链为主,同时含有少量奇数碳链,如 C15:0、C17:0 等。

鱿鱼内脏油甘油磷脂甘油骨架上 MUFA 主要分布在 Sn-1 位,含量为 25.10% ~ 25.28%,Sn-2 位含量为 11.03% ~ 11.09%。MUFA 主要为 C16:1、C18:1 和 C20:1,Sn-1 位含量分别为 5.57% ~ 5.76%、5.01% ~ 5.07% 和 5.21% ~ 5.40%,Sn-2 位含量分别 1.54% ~ 1.60%、3.92% ~ 3.99% 和 3.13% ~ 3.29%。阿根廷鱿鱼内脏油甘油磷脂 Sn-1 位 C16:1 含量为 5.76%,Sn-2 位含量为 1.60%,均显著高于其余 3 种鱿鱼($p<0.05$)。C18:1 在阿根廷和北太鱿鱼内脏油甘油磷脂 Sn-1 位分布较高,含量分别达 5.07% 和 5.05%,显著高于赤道和秘鲁鱿鱼($p<0.05$)。C20:1在北太和秘鲁鱿鱼内脏油甘油磷脂 Sn-1 位分布较其余 2 种鱿鱼高,含量分别为 5.40% 和 5.37%。

PUFA 广泛分布在鱿鱼内脏油甘油磷脂 Sn-2 位,含量高达 69.95% ~ 70.10%,Sn-1 位分布较少,含量为 33.89% ~ 34.30%。PUFA 在 4 种鱿鱼内脏油甘油磷脂 Sn-2 位分布无显著差异($p>0.05$),阿根廷和赤道鱿鱼内脏油甘油磷脂 Sn-1 位 PUFA 含量高于北太和秘鲁鱿鱼。DHA、EPA、C20:4和 C18:2 为 Sn-2 位含量较高的4 种 PUFA,在 Sn-2 位含量分别为 23.18% ~ 23.43%、15.62% ~ 15.86%、11.76% ~ 11.96% 和 6.60% ~ 6.65%,Sn-1位含量分别为 5.13% ~ 5.37%、7.80% ~ 8.18%、2.64% ~ 2.72% 和 3.34% ~ 3.45%。DHA 在鱿鱼内脏油甘油磷脂甘油骨架上 Sn-2 位分布约为 Sn-1 位的 4 倍,而 EPA 在鱿鱼内脏油甘油磷脂甘油骨架上 Sn-2 位分布接近于 Sn-1 位的 2 倍。

3 结 论

本文研究了 4 种鱿鱼内脏油甘油三酯和甘油磷脂的脂肪酸组成特征,同时对其甘油骨架不同酰化位置上脂肪酸的差异性进行了表征。结果表明:鱿鱼内脏油甘油磷脂脂肪酸组成较甘油三酯丰富,鱿鱼内脏油甘油三酯和甘油磷脂中秘鲁的 SFA 含量均最高,北太的 MUFA 含量均最高,甘油三酯中赤道的 PUFA 含量最高,甘油磷脂中阿根廷的 PUFA 含量最高。在甘油三酯中,SFA 和 PUFA 更易分布在 Sn-1,3 位,EPA 和 DHA 在 Sn-1,3 位的含量高于 Sn-2 位,MUFA 主要分布在 Sn-2 位。赤道鱿鱼内脏油甘油三酯 Sn-2 位的 PUFA 含量最高,北太鱿鱼的最低。4 种鱿鱼内脏油甘油磷脂中,SFA 和 MUFA 在甘油磷脂 Sn-1 位的含量较高,PUFA 多分布于 Sn-2 位。不同鱿鱼内脏油甘油磷脂 Sn-1 位和 Sn-2 位的 SFA、MUFA 和 PUFA 的分布差异不大。综上,4 种鱿鱼内脏油的甘油三酯、甘油磷脂脂肪酸组成存在差异,不同脂肪酸在甘油三酯和甘油磷脂骨架上的酰化位置分布具有选择性。本研究可为鱿鱼内脏资源的扩大利用和提高鱿鱼内脏附加值提供理论参考。

参考文献:

[1] 张奇秀, 郭全友, 陈婷婷, 等. 3 种鱿鱼鱼糜凝胶品质比较[J]. 食品与机械, 2023, 39(2): 31-36.

[2] 张洪亮, 李哲, 李德伟, 等. 东南太平洋公海鱿鱼钓渔业状况分析[J]. 浙江海洋大学学报(自然科学版), 2022, 41(4): 294-298.

[3] 叶丽姿, 李佳, 潘英杰, 等. 鱿鱼加工副产物中油脂的综合利用研究进展[J]. 食品与机械, 2021, 37(10): 215-221.

[4] 魏华茂, 杨欣星, 楼乔明, 等. 鱿鱼肝脏油脂精炼及其脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2016, 41(3): 8-11.

[5] MASON R P, LIBBY P, BHATT D L. Emerging mechanisms of cardiovascular protection for the *omega*-3 fatty acid eicosapentaenoic acid[J]. Arterioscler Thromb Vasc Biol, 2020, 40(5): 1135-1147.

[6] 岳福鹏, 苏秀榕, 李妍妍, 等. 鱿鱼肝脏油的营养成分及对小鼠血脂的影响[J]. 食品工业科技, 2011, 32(7): 394-397.

[7] MOOVENDHAN M, KAVISRI M, VAIRAMANI S, et al. Valorization of cephalopod liver viscera for oil production: Chemical characteristics, nutritional profile and pharmacological activities[J]. Biomass Convers Biorefin, 2023, 13(11): 10011-10019.

[8] CHEN Y J, ZHOU X H, HAN B, et al. Composition

analysis of fatty acids and stereo - distribution of triglycerides in human milk from three regions of China[J/OL]. Food Res Int, 2020, 133: 109196[2024 - 11 - 22]. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109196.

[9] 胡盛本, 卓成飞, 邹古月, 等. 氢化大豆油和反刍动物油脂中甘油三酯和磷脂反式脂肪酸的位置分布[J]. 食品科学, 2017, 38(14): 276 - 283.

[10] 王俊芳, 杨国良, 王荣艳. 婴幼儿配方奶粉中甘油三酯 Sn - 2 位脂肪酸的检测[J]. 中国乳业, 2019(7): 67 - 70.

[11] RUIZ - LOPEZ N, STUBHAUG I, IPHARRAGUERRE I, et al. Positional distribution of fatty acids in triacylglycerols and phospholipids from fillets of Atlantic salmon (*Salmo salar*) fed vegetable and fish oil blends [J]. Mar Drugs, 2015, 13(7): 4255 - 4269.

[12] BREIL C, ABERT VIAN M, ZEMB T, et al. "Bligh and dyer" and folch methods for solid - liquid - liquid extraction of lipids from microorganisms. Comprehension of solvatation mechanisms and towards substitution with alternative solvents [J/OL]. Int J Mol Sci, 2017, 18(4): E708[2024 - 11 - 22]. https://doi.org/10.3390/ijms18040708.

[13] 吴芮, 吴娜, 王锡昌, 等. 固相萃取 - 气相色谱法测定蒸制前后中华绒螯蟹性腺中甘油三酯和磷脂脂肪酸组成[J]. 中国食品学报, 2016, 16(6): 259 - 265.

[14] GRÜNEIS V, FRUEHWIRTH S, ZEHL M, et al. Simultaneous analysis of epoxidized and hydroperoxidized triacylglycerols in canola oil and margarine by LC - MS [J]. J Agric Food Chem, 2019, 67(36): 10174 - 10184.

[15] 胡劼, 俞博凯, 吕飞, 等. 水相体系中磷脂酶 A_1 酶解南极磷虾磷脂制备溶血磷脂的分析[J]. 食品科学, 2019, 40(12): 92 - 97.

[16] GOTOH N, MATSUMOTO Y, NAGAI T, et al. Actual ratios of triacylglycerol positional isomers consisting of saturated and highly unsaturated fatty acids in fishes and marine mammals [J]. Food Chem, 2011, 127(2): 467 - 472.

[17] 李金林, 胡祥飞, 万亮, 等. 三种淡水鱼不同部位中甘油三酯脂肪酸的位置分布[J]. 食品工业科技, 2023, 44(10): 290 - 296.

[18] 张婷, 向刚, 龙胜兴. 珠江广州虎门段鱼类脂肪酸组成及其食性研究[J]. 湖北农业科学, 2020, 59(14): 125 - 132.

[19] ZHANG X, NING X, HE X, et al. Fatty acid composition analyses of commercially important fish species from the Pearl River Estuary, China [J/OL]. PLoS One, 2020, 15(1): e0228276[2024 - 11 - 22]. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228276.

[20] JOHNSON S A, KIRKPATRICK C F, MILLER N H, et al. Saturated fat intake and the prevention and management of cardiovascular disease in adults: An academy of nutrition and dietetics evidence - based nutrition practice guideline[J]. J Acad Nutr Diet, 2023, 123(12): 1808 - 1830.

[21] PARZANINI C, COLOMBO S M, KAINZ M J, et al. Discrimination between freshwater and marine fish using fatty acids: Ecological implications and future perspectives [J]. Environ Rev, 2020, 28(4): 546 - 559.

[22] ARANCETA J, PÉREZ - RODRIGO C. Recommended dietary reference intakes, nutritional goals and dietary guidelines for fat and fatty acids: A systematic review[J]. Br J Nutr, 2012, 107(Suppl 2): S8 - S22.

[23] SWANSON D, BLOCK R, MOUSA S A. *Omega* - 3 fatty acids EPA and DHA: Health benefits throughout life[J]. Adv Nutr, 2012, 3(1): 1 - 7.

[24] WU K, GAO R, TIAN F, et al. Fatty acid positional distribution (sn - 2 fatty acids) and phospholipid composition in Chinese breast milk from colostrum to mature stage[J]. Br J Nutr, 2019, 121(1): 65 - 73.

[25] 张洋. 甘油磷脂代谢通路在代谢组学和基因组学中对结直肠癌患者预后影响的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021.

(上接第 88 页)

[19] ZHU P, GU Z, HONG S, et al. One - pot production of chitin with high purity from lobster shells using choline chloride - malonic acid deep eutectic solvent [J]. Carbohydr Polym, 2017, 177: 217 - 223.

[20] 丁小刚. 低共熔溶剂中偏甘油酯脂肪酶 Lipase G50 催化高酸价米糠油脱酸的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2024.

[21] 朱凯豪, 徐中利, 张研, 等. 超声辅助低共熔溶剂提取朝鲜蓟总多酚工艺优化[J]. 粮食与油脂, 2023, 36(7): 104 - 108, 129.

[22] 袁恩. 柿叶多酚的低共熔溶剂提取工艺优化及生物活性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2023.

[23] 许中畅. 向日葵花盘总黄酮的提取、纯化及其活性研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2016.

[24] 付佳乐, 耿直. 绿色低共熔溶剂提取黄酮类化合物的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2022, 39(7): 8 - 12.

[25] 熊苏慧, 唐洁, 李诗卉, 等. 一种新型天然低共熔溶剂用于玉竹总黄酮的绿色提取[J]. 中草药, 2018, 49(10): 2378 - 2386.

[26] 王玉洁. 金银花绿原酸和总黄酮同步提取工艺及其体外降糖活性研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江东方学院, 2022.