

清溪乌鳖油脂脂肪酸的气相色谱-质谱联用分析

黄福勇, 何中央, 丁雪燕, 张海琪, 孟庆辉, 何晓明, 张晓辉

(浙江省水产质量检测中心, 杭州 浙江 310012)

摘要: 采用气相色谱-质谱法对清溪乌鳖油脂中脂肪酸组成进行分析。共检测到22种脂肪酸, 其中单不饱和脂肪酸6种, 多不饱和脂肪酸9种, 饱和脂肪酸7种。清溪乌鳖富含 ω -3脂肪酸, 含量达16.69%。此外清溪乌鳖油中9-十八碳烯酸(油酸)和9-十六碳烯酸(棕榈油酸)的含量也较高。本研究为清溪乌鳖油在生物制药和营养保健品领域的开发应用提供了科学依据。

关键词: 清溪乌鳖; 油; 脂肪酸; 气相色谱-质谱

中图分类号: S917 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-8143(2011)05-0025-04

Analysis of Fatty Acids in Qingxi Wubie Oil by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Huang Fu-yong, He Zhong-yang, Ding Xue-yan, Zhang Hai-qi, Meng Qing-hui, He Xiao-ming, Zhang Xiao-hui
(Zhejiang Fishery Quality Testing Center, Hangzhou Zhejiang 310012, China)

Abstract: Fatty acids in Qingxi Wubie oil were determined by gas chromatography/mass spectrometry. 22 fatty acids were identified, including 6 monounsaturated fatty acids, 9 polyunsaturated fatty acids and 7 hexanedioic acids. The relative content of ω -3 fatty acid was 16.69 percent. In addition the oil of Qingxi Wubie was richer in cis-9-octadecenoic acid (oleic acid) and 9-hexadecenoic acid (palmitoleic acid). This work provided scientific evidence for the deeper exploitation of the oil of Qingxi Wubie in the biological pharmacy and nourishment fields.

Keywords: Qingxi Wubie; Oil; Fatty acids; Gas Chromatograph/Mass Spectrometry

清溪乌鳖为浙江省特有地方品种, 原产于浙江境内湖州德清、杭州塘栖, 由浙江省水产技术推广总站和浙江清溪鳖业有限公司采用群体选育方法, 经连续5代选育, 选育出全黑体色遗传稳定性达到100%的新品种。清溪乌鳖具有腹部体色乌黑、口感好、肌肉氨基酸等营养成分丰富、养殖病害少等优点。2009年, 被第四届全国水产原种和良种审定委员会第一次会议审定水产优良新品种, 推荐在全国各地养殖推广。目前, 国内关于乌鳖的研究多集中在营养、药用效果等方面。国内有学者报道了乌鳖群体全身乌黑, 在外形上与传统的中华鳖有显著差异, 并从形态特征、养殖性能、细胞水平、同工酶和DNA分子水平介绍了乌鳖种质资源的研究现

状, 并提出了乌鳖种质资源的开发、保护对策^[1], 另外有关乌鳖营养成分的研究也已经开展^[2]。

目前, 在清溪乌鳖食用时, 由于油脂过多会影响食品口味等原因, 大多弃掉乌鳖体内的油脂, 本试验采用气相色谱-质谱方法对清溪乌鳖油脂中脂肪酸含量进行深入分析, 为了解乌鳖油脂的食用价值、充分开发这一资源提供了基础资料。

1 材料与方法

1.1 材料

试验材料为成体乌鳖, 重约350克, 由浙江清溪鳖业有限公司提供。

收稿日期: 2011-5-17

基金项目 浙江省科技厅重大科技专项 (2009C12075)

作者简介 黄福勇 (1977-), 男, 工程师, 主要从事水产动物营养与水产品质量安全研究. E-mail: hhfyy@126.com

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

活体解剖前,将乌鲷体表水分用吸水纸擦干,称重,打开甲壳,取少量乌鲷油脂放入玻璃试管中。70℃水浴加热。取溶解的乌鲷油 100μ L 转入玻璃试管,加入 0.5mL 0.5mol/L 的 KOH-CH₂OH,70℃水浴 20min,加入 1mL 2mol/LHCl-CH₂OH,70℃水浴 30min,用 2mL 正己烷萃取脂肪酸甲酯^[3],3500 转离心,取上层溶液,供 GC/MS 分析。

1.2.2 仪器分析

应用安捷伦 6890N-5973 气相色谱-质谱联用仪进行分析。

气相色谱条件 进样口温度 250℃,采用分流进样,分流比为 10:1;进样量为 1.0μ L;色谱柱为 DB-35MS 毛细管柱,30.0m×250μ m×0.25μ m;载气为高纯氦气;柱流速 0.7 mL/min;采用程序升温:起始温度 150℃,以 10℃/min 升至 200℃后,再以 1℃/min 升至 215℃后,以 10℃/min 升至 250℃,保持 5min;

质谱条件 EI 离子源,离子源温度 230℃,四级杆温度 150℃;电子能量 70eV,电子倍增电压 1100V,溶剂延时 3.5min,扫描范围 35~550amu。

数据分析 应用仪器自带 NIST 数据库检索,进行甲酯化脂肪酸物质定性。采用面积归一化法计算

出脂肪酸各组分的相对含量得到定量结果。

2 结果与分析

2.1 清溪乌鲷油脂中脂肪酸组成及相对含量分析

对清溪乌鲷油脂中脂肪酸组成及相对含量进行分析,如图 1 所示。进行数据分析,结果如表 1 所示。共检测到 22 种脂肪酸,其中单不饱和脂肪酸 6 种,相对含量为 51.50%,多不饱和脂肪酸 9 种,相对含量为 23.00%,饱和脂肪酸 7 种,相对含量为 25.50%。

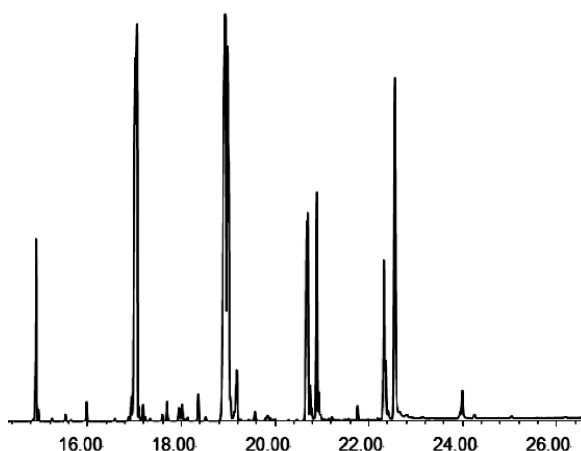


图1 清溪乌鲷油脂肪酸甲酯的总离子流图

表1 清溪乌鲷油脂中脂肪酸组成及相对含量

序号	响应时间	Library/ID	中文名称	乌鲷油 (相对含量,%)
1	12.5682	Dodecanoic acid	十二烷酸	0.09
2	15.978	Pentadecanoic acid	十五烷酸	0.31
3	17.0194	9- Hexadecenoic acid	9- 十六碳烯酸	14.17
4	17.0622	Hexadecanoic acid	十六碳烷酸	12.87
5	17.1859	9,12- Hexadecadienoic acid	9,12- 十六碳二烯酸	0.31
6	17.6995	7- methyl- 6- Hexadecenoic acid	7- 甲基 - 6- 十六碳烯酸	0.38
7	17.9611	2- hexyl- Cyclopropanoic acid	2- 己基环丙烷辛酸	0.29
8	18.0134	Heptadecanoic acid	十七烷酸	0.31
9	18.3605	3,7,11,15- tetramethyl- Hexadecanoic acid	3,7,11,15- 四甲基 - 十六碳烷酸	0.47
10	18.9359	9- Octadecenoic acid	9- 十八碳烯酸	24.55
11	18.993	Octadecanoic acid	十八碳烷酸	10.65
12	19.0216	8,11- Octadecadienoic acid	8,11- 十八碳二烯酸	3.96
13	19.1357	10,13- Octadecadienoic acid	10,13- 十八碳二烯酸	0.22
14	19.188	9,12,15- Octadecatrienoic acid	9,12,15- 十八碳三烯酸	1.45
15	19.5732	7,10- Octadecadienoic acid	7,10- 十八碳二烯酸	0.18
16	19.8491	9,12- Octadecadienoic acid	9,12- 十八碳二烯酸	0.19
17	20.6717	11- Eicosenoic acid	11- 二十碳烯酸	7.12

表 1 (续)

序号	响应时间	Library/ID	中文名称	乌鲟油 (相对含量,%)
18	20.7478	Eicosanoic acid	二十碳烷酸	0.55
19	20.8953	5,8,11,14,17- Eicosapentaenoic acid (EPA)	5,8,11,14,17- 二十碳五烯酸	5.60
20	22.3267	13- Docosenoic acid	13- 二十二碳烯酸	4.25
21	22.5645	4,7,10,13,16,19- Docosahexaenoic acid (DHA)	4,7,10,13,16,19- 二十二碳六烯酸	11.09
22	23.9959	15- Tetracosenoic acid	15- 二十四碳烯酸	0.99
			单不饱和脂肪酸含量	51.50
			多不饱和脂肪酸含量	23.00
			不饱和脂肪酸含量	74.50
			饱和脂肪酸含量	25.50

表2 清溪乌鲟油脂同其它动物性油脂EPA+DHA 含量对比

名称	EPA+DHA (%)	名称	EPA+DHA (%)
清溪乌鲟油脂	16.69	梅童鱼	14.3
大鳍鲷	9.22 ^[8]	青鱼	1.4
白姑鱼	5.1	鲨鱼	8.8
鲮鱼	5.4	沙丁鱼	16.6
鳊鱼	3.3	鲑鱼	17.1
草鱼	0.8	面包鱼	29.0
鲳鱼	2.1	鳙鱼	7.8
赤虹	2.8	鲍鱼	6.5
鲷鱼	16.7	蛭子	14.9
黄花鱼	7.8	蛤蜊	8.8
带鱼	7.2	墨鱼	26.7
颚针鱼	8.3	牡蛎	14.2
海鳗	12.0	对虾	5.3
红娘鱼	28.5	海蟹	23.0
鲢鱼	1.6	贻贝	16.1
鲈鱼	9.5		4.44 ^[9]
鳊鱼	8.8	甲鱼油	7.86 ^[10]

2.2 同其它水产品油脂EPA+DHA 含量的对比情况

将清溪乌鲟油饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸相对含量和其它动物油脂的情况进行对比^[7,8,9,10],结果如表 2 所示。

3 讨论

关于清溪乌鲟油脂的脂肪酸评价,目前尚未见有报道。由表 1 可以看出,乌鲟油中 9- 十八碳烯酸含量最高,达到相对含量的 24.55%,9- 十八碳烯酸俗称油酸,和其它脂肪酸一起以甘油酯的形式存在

于一切动植物油脂中,在橄榄油、向日葵油中含量较高,具有降低血浆胆固醇、抑制 LDL 氧化、预防动脉硬化等功能。清溪乌鲟油脂中 9- 十六碳烯酸含量也较高,达到 14.17%,9- 十六碳烯酸具有治疗老年人心血管疾病等功能,目前,9- 十六碳烯酸来源主要是鲸油和鱼肝油中^[4]。从表 1 可以看出,清溪乌鲟油脂中除了含有常见的偶数碳脂肪酸外,还含有十五烷酸、十七烷酸等奇数碳脂肪酸。目前,国内外对奇数碳脂肪酸的研究较少,曾有报道十七烷酸等饱和脂肪酸具有很强的抗癌活性^[5]。

不饱和脂肪酸具有以下 4 个方面的作用:保持细胞膜相对流动性,维持细胞正常生理功能,降低

血液中胆固醇和甘油三酯含量；降低血液粘稠度，改善血液微循环 提高脑细胞活性，增强记忆力和思维能力^[6]。从表 1 可以看出，清溪乌鲢油脂中，不饱和脂肪酸含量高达 74.50%，从表 2 可以看出，清溪乌鲢油脂中 ω -3 脂肪酸含量较高，和其它 31 种常见水产品油脂中 ω -3 脂肪酸（包括 EPA 和 DHA）相对含量相比^[7,8]，清溪乌鲢油脂中 ω -3 脂肪酸含量为 16.69%，低于鲷鱼（16.7%）、红娘鱼（28.5%）、鲈鱼（17.1%）、面包鱼（即绿鳍马面鲀，29.0%）、墨鱼（即乌贼，26.7%）、海蟹等 6 种水产品，高于大鳍鲈^[8]、白姑鱼、鲅鱼、鳊鱼、草鱼、鲳鱼、赤鲳、黄花鱼（即小黄鱼）、带鱼、鰕针鱼、海鳗、鲢鱼、鲟鱼、鳊鱼、梅童鱼、青鱼、鲨鱼、沙丁鱼、鳙鱼、鲍鱼、蛭子、蛤蜊、牡蛎、对虾、贻贝等 25 种水产品，远高于甲鱼油脂中 ω -3 脂肪酸的含量^[9,10]。研究表明， ω -3 脂肪酸在降低心血管疾病发生^[11]、改善细胞免疫功能及减轻炎症反应^[12]、降低多种癌症发病率方面具有显著作用^[13]。

综上所述，清溪乌鲢油脂在生物制药和营养保健品领域具有良好的开发前景。

参考文献

[1] 黄丽英, 何中央, 丁诗华, 等. 中华鳖种质资源的研究现状及保护、利用对策[J]. 宁波大学学报(理工版), 2004, 18 (2): 18-185.

[2] 张海琪, 何中央, 徐晓林, 等. 中华乌鲢的营养成分研究[J]. 中国水产, 2008, (6): 76-78.

[3] 张彤晴, 周刚, 朱清顺, 等. 不同养殖模式中华绒螯蟹脂肪酸比较分析[J]. 淡水渔业, 2007, (01): 53-57.

[4] 徐华顺, 罗玉萍. 产棕榈油酸酵母发酵条件的研究[J]. 中国油脂, 1999, 06: 53-55.

[5] 张捷莉, 李铁纯, 李娜, 等. 两种不同南瓜籽油中脂肪酸的 GC/MS 分析[J]. 中国油脂, 2003, 28 (2): 40-41.

[6] 刘安军, 史建超. 不同动物肝脏中脂肪酸成分分析[J]. 食品研究与开发, 2007, 28 (7): 121-123.

[7] 张秀珍, 梁惠. 2000. 山东省 30 种常见水产品油脂的脂肪酸含量分析[J]. 海洋科学, 24 (5): 30-31.

[8] 马珊, 姜海波, 姚俊杰, 等. 短期饥饿对大鳍鲈生化组成、氨基酸和脂肪酸组成的影响 [J]. 水生态学杂志, 2010, 3 (2): 61-65.

[9] 吴惠勤, 张桂英, 程誌青, 等. 甲鱼油脂脂肪酸组成的研究[J]. 分析测试学报, 1997, 16 (2): 33-35.

[10] 潘雪峰. 甲鱼脂肪酸的分析[J]. 东北林业大学学报, 2003, 31 (5): 87-88.

[11] 洪衡, 项志敏. Omega-3 脂肪酸对心血管的作用及机制[J]. 中华老年医学杂志, 2003, 22 (4): 254-256.

[12] 白化天, 陈静. n-3 脂肪酸的代谢和免疫营养[J]. 内蒙古医学杂志, 2003, 35 (4): 318-321.

[13] Fernandez E, Gallus S, La Vecchia C, et al. Nutrition and cancer risk an overview[J]. J Br Menopause Soc, 2006, 12 (4): 139-142.