

# 气相色谱法同时检测南极磷虾中 2 种 $\omega$ -3 脂肪酸含量

汪素芳, 董淮晋, 孟甜, 冯学良, 王晓伟\*

(中国环境科学研究院环境检测与实验中心, 北京 100012)

**摘要: 目的** 建立甲酯化-气相色谱法同时检测南极磷虾中二十碳五烯酸(eicosapentaenoic acid, EPA)和二十二碳六烯酸(docosahexaenoic acid, DHA)含量的分析方法。**方法** 样品经二氯甲烷提取后, 与 0.5%硫酸-甲醇溶液在 60 °C 条件下反应 30 min, 反应液使用硅酸镁柱层析净化。将洗脱液转移至 15 mL 离心管中, 2000 r/min 离心 20 min, 上清液氮吹浓缩后, 用乙腈定容至 1 mL, 使用 DB-1701 色谱柱(30 m×0.32 mm, 1.00  $\mu$ m)分离, 火焰离子化检测器检测, 外标法定量。**结果** 方法在 0.02~2.00 mg/mL 的线性范围内, 相关系数为 0.9999。平行样品的相对标准偏差不超过 6% ( $n=3$ ), 平均回收率大于 82.6%。**结论** 该方法简便高效、检出限低、重现性好, 可用于新鲜和干燥南极磷虾样品中 EPA 和 DHA 的检测。

**关键词:** 南极磷虾; 二十碳五烯酸; 二十二碳六烯酸; 气相色谱法; 酯化

## Simultaneous determination of 2 kinds of $\omega$ -3 fatty acids in *Euphausia superba* by gas chromatography

WANG Su-Fang, DONG Huai-Jin, MENG Tian, FENG Xue-Liang, WANG Xiao-Wei\*

(The Environment Analysis and Testing Laboratory, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish an analytical method for the simultaneous determination of eicosapentaenoic acid (EPA) and docosahexaenoic acid (DHA) in *Euphausia superba* by methyl esterification-gas chromatography. **Methods** The samples were extracted with dichloromethane, and reacted with 0.5% sulfuric acid-methanol solution at 60 °C for 30 min, the reaction solution was purified by magnesium silicate column chromatography. Subsequently, the eluate was transferred to a 15 mL centrifuge tube, and centrifuged at 2000 r/min for 20 min, the upper solution was concentrated by blowing nitrogen, and the solution was diluted with acetonitrile to a final volume of 1 mL, then, the obtained sample was separated using a DB-1701 chromatographic column (30 m×0.32 mm, 1.00  $\mu$ m), and then detected by a flame ionization detector, and quantified by an external standard method. **Results** The method had good linear correlations within the concentration range of 0.02-2.00 mg/mL with correlation coefficients were 0.9999. The relative standard deviations of parallel samples were no more than 6% ( $n=3$ ), and the average recoveries were greater than 82.6%. **Conclusion** This method is simple and efficient, with low detection limit and good reproducibility, it can be suitable for the determination of EPA and DHA in fresh and freeze-dried *Euphausia superba*

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1807903)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program Project (2020YFC1807903)

\*通信作者: 王晓伟, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为环境监测技术开发与新化学物质检测方法研究。E-mail: wang.xiaowei@craes.org.cn

\*Corresponding author: WANG Xiao-Wei, Ph.D, Senior Engineer, The Environment Analysis and Testing Laboratory, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China. E-mail: wang.xiaowei@craes.org.cn

samples.

**KEY WORDS:** *Euphausia superba*; eicosapentaenoic acid; docosahexaenoic acid; gas chromatography; esterification

## 0 引言

南极磷虾(*Euphausia superba*)是南冰洋储备丰富的小型浮游类甲壳动物,是南极水域海洋生物食物链的关键环节<sup>[1]</sup>。南极磷虾富含人体必需氨基酸、不饱和脂肪酸及虾青素等物质,营养价值高,用途广泛<sup>[2]</sup>。因其广阔的应用前景,南极磷虾已经成为食品保健、检测分析、饲料营养等学科的研究热点之一<sup>[3-5]</sup>。

研究显示,南极磷虾脂质中含有  $\omega$ -3 系列多不饱和脂肪酸(polyunsaturated fatty acids, PUFA),包括含量相对较高的二十碳五烯酸(eicosapentaenoic acid, EPA)和二十二碳六烯酸(docosahexaenoic acid, DHA)<sup>[6-7]</sup>。作为人体必需的不饱和脂肪酸,EPA 和 DHA 具有调节血脂、软化血管、促进生长发育和增强人体免疫等功能,对预防和治疗心脑血管、糖尿病、哮喘、慢性阻塞性肺病和癌症等疾病起到重要作用<sup>[8-11]</sup>。当前,EPA 和 DHA 的市场来源主要是鱼油,但市售鱼油的质量良莠不齐,有效成分含量差异大,且部分鱼油被检测到农药和重金属残留,给人体健康带来较大危害<sup>[12-13]</sup>。

我国是世界上磷虾油生产企业最多的国家,相关企业制定了内部质控标准,但在深加工、质量控制和行业标准等方面较世界先进水平仍有差距。随着消费需求的不断增长,建立南极磷虾油产品中 EPA 与 DHA 的快速检测方法、探索营养物质在虾体中的分布差异,对于南极磷虾资源的开发利用具有重要意义<sup>[14-16]</sup>。

近年来,有关海洋不饱和脂肪酸的制备、检测及药理应用等研究日益深入<sup>[17-19]</sup>。该类物质沸点较高,且高温下羧基易发生脱除或聚合等副反应,因此无法直接通过气相色谱进行检测;同时,脂肪酸极性较大,羧基与色谱柱填料易形成较强氢键而被吸附,因此对目标物质的液相分离也不理想<sup>[20-22]</sup>。因此,测定磷虾油中脂肪酸的含量时,需要先对其进行酯化处理。图 1 是 EPA 和 DHA 的甲酯化产物结构式。

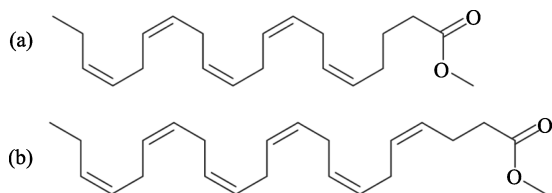


图 1 EPA 甲酯(a)和 DHA 甲酯(b)的结构式

Fig.1 Chemical structures of EPA methyl ester (a) and DHA methyl ester (b)

已报道的脂肪酸甲酯化方法包括三甲基氢氧化硫酸<sup>[23]</sup>、盐酸/甲醇法<sup>[23]</sup>、三甲基硅重氮甲烷(trimethylsilyldiazo

methane, TMS)法<sup>[24]</sup>、KOH/甲醇法<sup>[25]</sup>、乙酰氯/甲醇法<sup>[26]</sup>、硫酸/甲醇法<sup>[27]</sup>、三氟化硼/甲醇法<sup>[28]</sup>等方法。在 EPA 和 DHA 检测方面,汪胜福等<sup>[21]</sup>采用 KOH-甲醇法对南极磷虾油中的各种脂肪酸进行快速酯化,利用毛细管气相色谱法进行外标定量分析,结果显示该方法重现性好。蔡伟江等<sup>[29]</sup>通过优化鱼油中 EPA、DHA 和二十二碳五烯酸(docosapentaenoic acid, DPA)的测定条件,建立鱼油中 EPA、DHA 和 DPA 气相色谱定量检测分析方法。李硕等<sup>[30]</sup>采用硫酸-甲醇甲酯化方法对鱼油软胶囊中的 EPA 和 DHA 含量进行柱前衍生检测,结果显示二者的回收率均大于 92%,相对标准偏差均小于 3%。王聪等<sup>[31]</sup>对鱼油软胶囊食品中的 EPA 含量进行不确定度评定,结果显示标准溶液配制过程产生的不确定度占全部分量的 29.57%,对检测结果影响较大。胡梦玲等<sup>[32]</sup>对冷冻干燥的南极磷虾粉进行皂化-甲酯化处理,采用乙醇与正己烷混合溶剂萃取,建立了溶剂萃取-柱前衍生-气相色谱方法,测定了 37 种脂肪酸的组成和含量。在参考 GB 28404—2012《食品安全国家标准 保健食品中  $\alpha$ -亚麻酸、二十碳五烯酸、二十二碳五烯酸和二十二碳六烯酸的测定》、GB/T 17376—2008《动植物油脂脂肪酸甲酯制备》和 GB/T 17377—2008《动植物油脂脂肪酸甲酯的气相色谱分析》中脂肪酸甲酯化方法基础上,梳理已报道的研究进展,我们发现在对实际样品进行检测时,不同的酯化反应条件对检测方法的建立影响较大;酯化条件的选择也基于文献数据、化合物标准以及原料易得程度等方面确定;同时,针对不同检测对象,仍需要确定最优的酯化反应条件,为建立定量分析方法提供基础;此外,EPA 和 DHA 等营养物质在南极磷虾体中分布情况仍然未知,有待进一步探索。

基于前述的甲酯化方法和标准,在原料易得的基础上,本研究选择硫酸-甲醇法对磷虾中的脂肪酸进行甲酯化,研究不同的反应时间、反应温度和催化剂用量对酯化反应转化率的影响,确定最优的酯化条件,并建立气相色谱方法对羧酸酯进行检测;在此条件下,对新鲜磷虾和干燥磷虾样品的不同部位进行检测,确定营养物质在虾体中的分布,为建立标准化的南极磷虾中 EPA 和 DHA 的定量分析方法提供数据支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与样品

甲醇、二氯甲烷、乙腈、正己烷(色谱纯,美国 Thermo Fisher Scientific 试剂有限公司);95%硫酸(超纯级,国药集团化学试剂有限公司);EPA、DHA 及其甲酯标准品(纯度 98%,上海阿拉丁试剂有限公司);3,5-二特丁基-4-羟基甲苯

(butylated hydroxytoluene, BHT)(分析纯, 德国 Sigma-Aldrich 公司); 硅酸镁小柱(1000 mg, 6 mL, 德国 CNW 科技公司)

新鲜和干燥的南极磷虾均购自山东科茵尔生物制品有限公司。

## 1.2 仪器与设备

GC-6100 气相色谱仪[配火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID), 江苏天瑞仪器股份有限公司]; 色谱柱[DB-1701 (30 m×0.32 mm, 1.00 μm), 安捷伦科技有限公司]; MG 600H 磁力搅拌器(日本雅马拓科技有限公司); D-37520 Osterode 高速冷冻离心机(美国 Thermo Fisher Scientific 科技公司); DHG-9140A 立式恒温干燥箱(上海红花仪器公司); XSR205DU/A 电子分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); Milli-Q IQ 7000 纯水系统(美国 Merck Millipore 公司); DW-86L388 型立式超低温冰箱(青岛海尔集团)。

## 1.3 标准曲线绘制

抗氧化剂 BHT 在 EPA、DHA 及其相应甲酯溶液中的质量分数均为 0.01%; EPA 甲酯和 DHA 甲酯同时溶解于乙腈中, 配制质量浓度为 5.0 mg/mL 的混合标准溶液, 实验中所需 EPA 甲酯和 DHA 甲酯混合标准溶液由上述母液稀释至相应浓度; 配制质量浓度为 0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mg/mL 7 个标准系列浓度进行气相色谱检测。以标准系列溶液中目标物浓度为横坐标( $X$ , mg/mL), 以其对应的峰面积为纵坐标( $Y$ ), 绘制标准曲线。

## 1.4 实验方法

### 1.4.1 南极磷虾样品溶液制备

在南极磷虾半解冻状态下, 迅速将头腹部分解, 收集 2 部分备用。二氯甲烷作为提取剂对虾体中的 EPA 和 DHA 进行索氏提取; 提取液中添加含量为 0.01% 的 BHT, 防止 EPA 和 DHA 的氧化; 新配溶液-20 °C 冷冻备用。

### 1.4.2 EPA 和 DHA 混合标准溶液甲酯化条件

将 EPA 和 DHA 的标准混合液(1.0 mL, 1.0 mg/mL)加入至 10.0 mL 烧瓶中, 将浓硫酸溶解到甲醇(2 mL)中, 冰浴条件下, 将硫酸-甲醇溶液缓慢滴入烧瓶中使用磁力搅拌器使其充分混合。反应瓶上方加球形回流管, N<sub>2</sub> 保护下进行加热搅拌, 反应结束后冷却至室温, 将反应液转移至硅酸镁小柱, 分别用 5 mL 甲醇、5 mL 正己烷充分洗脱甲酯化产物。将洗脱液转移至 15 mL 离心管中, 转速为 2000 r/min、温度为 5 °C 离心 20 min, 用吸管吸取离心管上层溶液, 氮吹至近干, 用乙腈定容至 1 mL 保存在样品瓶中, -20 °C 冷冻备用。通过控制不同的浓硫酸加入量、反应温度和反应时间, 前处理产物使用气相色谱检测, 探讨 EPA 和 DHA 最优甲酯化条件。

### 1.4.3 萃取液 EPA 和 DHA 甲酯化条件

将磷虾索提提取液浓缩至 1 mL, 按照 1.4.2 实验步骤进行前处理反应, 为了使磷虾提取液中目标物完全与甲醇反应, 使用 0.5% ( $V:V$ ) 硫酸作为催化剂, 设置反应温度为 60 °C, 时间为 30 min 进行甲酯化反应。

### 1.4.4 气相色谱条件

EPA 和 DHA 甲酯通过气相色谱仪(火焰离子化检测器)进行分析; 色谱柱: DB-1701 (30 m×0.32 mm, 1.00 μm); 程序升温过程为: 以 5 °C/min 的速度从 140 °C 升至 220 °C, 然后以 10 °C/min 速度升至 280 °C, 在 280 °C 保持 10 min; FID 检测器温度: 300 °C; 样品汽化温度: 280 °C; 流速: 1.8 mL/min; 进样方式为分流模式: 分流比为 42:1。

### 1.4.5 数据处理

本研究中, 样品的干物质含量按照公式(1)进行计算:

$$W_{dm} = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $W_{dm}$ ——南极磷虾中干物质含量, %;

$m_0$ ——称量容器质量, g;

$m_1$ ——称量容器及新鲜试样或称量容器及干燥试样的总质量, g;

$m_2$ ——称量容器及烘干试样的总质量, g。

样品中 EPA、DHA 的质量浓度按照公式(2)进行计算:

$$\rho = \frac{\phi \times M_{\text{脂肪酸}}}{m \times W_{dm} \times M_{\text{甲酯}}} \quad (2)$$

式中:  $\rho$ ——样品中 EPA、DHA 的质量浓度, mg/g;

$m$ ——样品称取量, g;

$\phi$ ——从校准曲线获得的样品中 EPA 或 DHA 的质量浓度, mg/mL;

$M_{\text{甲酯}}$ ——EPA 或 DHA 甲酯的摩尔质量, g/mol;

$M_{\text{脂肪酸}}$ ——EPA 或 DHA 的摩尔质量, g/mol。

## 2 结果与分析

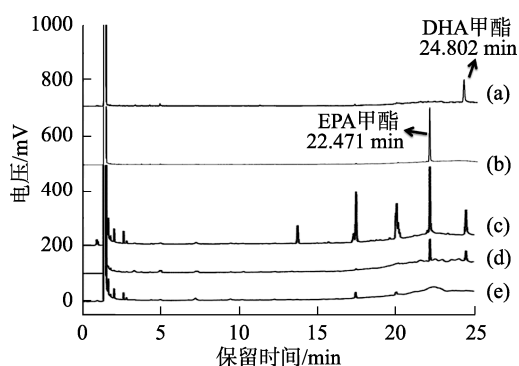
### 2.1 EPA 甲酯和 DHA 甲酯的色谱分离

利用优化的色谱条件对质量浓度为 1 mg/mL 的 EPA 甲酯和 DHA 甲酯进行气相色谱检测, 色谱图如图 2 所示, 二者的保留时间分别为 22.471、24.802 min。分别使用 5 mL 甲醇、正己烷、超纯水柱层析依次洗脱磷虾甲酯产物, 对南极磷虾甲酯化产物进行气相分离, 3 种洗脱液的色谱图如图 2(c)、(d)、(e)所示。由谱图可知: EPA 和 DHA 甲酯 2 种组分分离良好且其余组分不干扰测定, 使用 5 mL 甲醇、5 mL 正己烷可将南极磷虾甲酯化产物完全洗脱下来。因此, 南极磷虾甲酯化产物均按照该溶剂体系进行洗脱, 洗脱液浓缩后进行气相色谱分析。

### 2.2 方法学验证

同等色谱条件下, 利用 GC/FID 测定质量浓度为 0.02、

0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mg/mL 7 个浓度的 EPA 和 DHA 甲酯混合标准溶液, 根据峰面积和浓度的线性关系得到标准曲线的方程式, 如表 1 所示。使用二氯甲烷萃取过的南极磷虾作为样品空白, 加标 50  $\mu$ g/g EPA 和 DHA 按照 1.4.3 和 1.4.4 进行检出限(limits of detection, LODs)测定, 重复测试 7 次, 测试结果标准偏差的 3.143 倍得到目标物检出限, 方法灵敏度较高。



注: (a): DHA 甲酯标准溶液; (b): EPA 甲酯标准溶液; (c): 甲醇洗脱液; (d): 正己烷洗脱液; (e): 超纯水洗脱液。

图 2 标准溶液和磷虾样品中 EPA、DHA 甲酯的气相色谱图

Fig.2 Gas chromatograms of EPA and DHA methyl esters in standard solutions and shrimps samples

表 1 GC 目标物的标准曲线方程、保留时间和检出限

Table 1 Standard curves of target compounds in GC, retention times and limits of detection

待测物	标准曲线方程	$r^2$	保留时间 /min	LODs /( $\mu$ g/g)
EPA 甲酯	$Y=2232.54X+31.75$	0.9999	22.47	10
DHA 甲酯	$Y=1827.12X+8.37$	0.9999	24.80	15

## 2.3 甲酯转化条件优化

EPA 和 DHA 甲酯化产物是对应的酯和水, 反应摩尔比均为 1:1。反应时间、催化剂用量及反应温度是影响该系列羧酸酯化的主要因素, 因此本研究从这 3 个因素入手进行优化, 以提高转化率。优化反应时, 反应过程中的 EPA 和 DHA 甲酯含量由上述标准曲线方程确定。

### 2.3.1 反应时间

在 60  $^{\circ}$ C 下, 将质量浓度为 1.0 mg/mL EPA 和 DHA 标准溶液与 1.0% (V:V) 硫酸甲醇溶液进行反应, 选取 5、10、20、30、40、60 min 6 个时间点来监测反应转化率, 其中 1.0% 硫酸甲醇溶液与不饱和脂肪酸溶液体积比为 1:1。

其中 EPA 和 DHA 甲酯转化率按式(3)计算:

$$\alpha_i/\% = \frac{n_i}{n_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $\alpha_i$  为反应过程中脂肪酸甲酯转化率;  $n_i$  为待测液

中不饱和脂肪酸甲酯的摩尔量;  $n_0$  为初始不饱和脂肪酸的摩尔量。

图 3 为 EPA 和 DHA 的反应时间对酯化转化率的影响。反应开始至 30 min, 酯化反应迅速进行, 转化率从 15% 增加到 70%; 反应 30 min 后, EPA 和 DHA 的酯化率趋于稳定直至停止, 可能是由酸性条件下部分羧酸酯水解引起<sup>[24]</sup>。因此, 甲酯化最佳反应时间确定为 30 min。

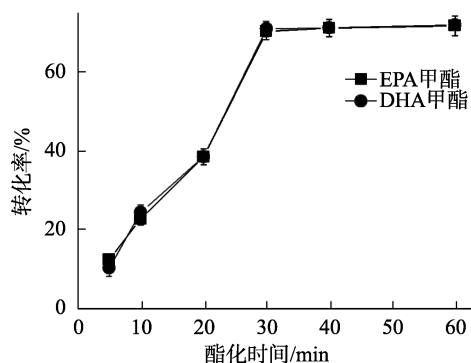


图 3 不同酯化时间 EPA 和 DHA 的转化率( $n=3$ )

Fig.3 Esterification rates of EPA and DHA at different times ( $n=3$ )

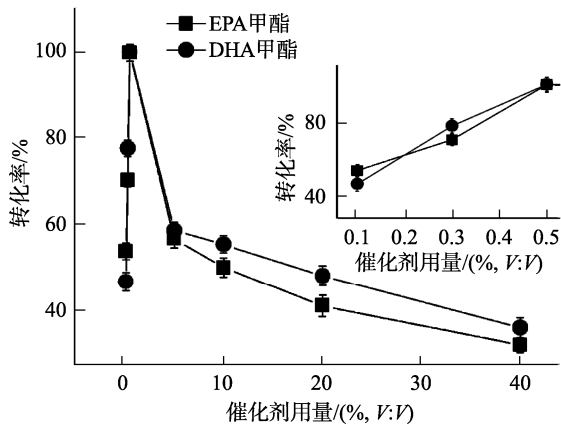
### 2.3.2 催化剂用量

脂肪酸的酯化反应为可逆反应, 加入合适催化剂可以促进反应正向进行。而 KOH 等强碱性催化剂会生成金属盐等皂化副产物, 增加目标物的分离难度<sup>[25]</sup>。因此, 本研究采用硫酸-甲醇溶液作反应试剂, 避免皂化, 提高酯化率。在 60  $^{\circ}$ C 下, 向 1.0 mg/mL 的 EPA 和 DHA 标准溶液中加入不同浓度的硫酸-甲醇溶液, 反应 30 min 后监测反应转化率, 选取 0.1%、0.3%、0.5%、5.0%、10.0%、20.0%、40.0% 7 个催化剂浓度进行对比研究。

如图 4 所示, 催化剂浓度对 EPA 和 DHA 酯化速度影响明显。当硫酸浓度从 0.1% 增加到 0.5% 时, 羧酸转化率急剧增加; 0.5% 的酸浓度条件下 EPA 和 DHA 酯化率达到最高; 当酸浓度从 5% 增加至 40% 时, 转化率则由 100% 降低至 60%。由结果来看, 0.1% 的酸催化剂不足以完全催化 EPA 和 DHA 的甲酯化, 而当催化剂浓度大于 0.5% 时, 产物会部分水解, 进一步抑制酯化反应的发生。所以, 本反应催化剂最佳用量为 0.5% 硫酸(V:V)。

### 2.3.3 温度影响

在确定反应时间和催化剂用量后, 本研究进一步讨论温度对脂肪酸酯化的影响。配制 1.0 mg/mL 的 EPA 和 DHA 标准溶液, 加入 0.5% 硫酸(V:V)-甲醇溶液, 分别在 30、40、50、60 和 70  $^{\circ}$ C 温度条件下反应 30 min, 监测酯化率的变化。由图 5 可知, 在 60  $^{\circ}$ C 条件下, 反应酯化率达到最高。因此, 同等条件下该酯化反应的最佳反应温度为 60  $^{\circ}$ C。



注: 插图表示催化剂浓度从 0.1% 增加到 0.5% 时的转化率变化。

图 4 不同催化剂浓度下 EPA 和 DHA 的甲酯转化率( $n=3$ )

Fig.4 Methyl ester conversion ratios of EPA and DHA at different catalyst concentrations ( $n=3$ )

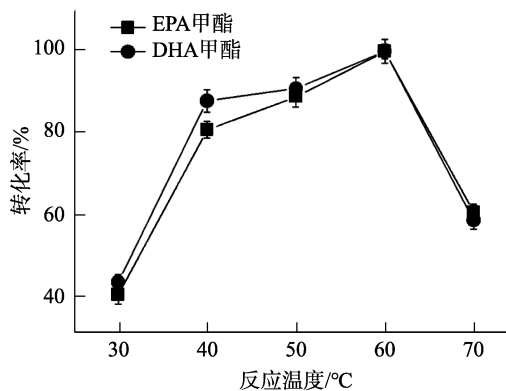


图 5 不同温度下 EPA 和 DHA 的酯化率( $n=3$ )

Fig.5 Esterification rates of EPA and DHA at different temperatures ( $n=3$ )

综上所述, 本研究依次从反应时间、催化剂用量和反应温度 3 个角度对脂肪酸的酯化率进行讨论, 每组反应均进行 3 组平行实验。结果表明, 在 60 °C 下, EPA 和 DHA 混

合溶液与 0.5% 硫酸-甲醇溶液反应 30 min 酯化程度最高, 为本研究验证的最佳酯化条件。将二氯甲烷萃取过的南极磷虾进行基体加标, 分别加标 0.2、0.5、1.0 mg EPA 和 DHA 制成不同浓度的空白加标样品, 按照 1.4.3 和 1.4.4 进行回收率实验, 重复测试 3 次, 平均回收率分别为 82.6%、91.1%、95.4%, 方法准确度较高。

## 2.4 实际样品检测

通过前述反应条件, 本研究利用优化后的酯化方法对磷虾萃取液中 EPA 和 DHA 含量进行检测, 平行检测 3 次, 试样的脂肪酸质量浓度以平均值 $\pm$ 标准偏差(mean $\pm$ SD)表示。表 2 列出了新鲜和干燥的南极磷虾样品中 EPA 和 DHA 的检测结果。其中新鲜样品为南极磷虾解冻后的样品, 干燥样品为冷冻干燥条件下所得样品。每个样品平行测定 3 次, 相对标准偏差在 3.68~5.34% 之间, 该方法重现性良好; 同时发现, 头部的 EPA 和 DHA 含量比腹部含量要高。结果表明, 本方法检测新鲜样品和冻干样品中 EPA 和 DHA 重现性好, 磷虾中多不饱和脂肪酸的含量与虾部位有关。

## 3 结论

南极磷虾中的 EPA 和 DHA 在硫酸催化作用下可以转化为甲酯, 本研究探讨了反应时间、催化剂用量以及反应温度对 EPA 和 DHA 甲酯化反应的影响。结果显示, 在 60 °C 下, EPA 和 DHA 混合溶液与 0.5% 硫酸-甲醇溶液反应 30 min 酯化程度最高。使用优化后的实验条件对新鲜和干燥南极磷虾样品不同部位的 EPA 和 DHA 进行气相色谱检测, 实验结果表明, 平行样品的相对标准偏差小于 6% ( $n=3$ )。该方法在 0.02~2.00 mg/mL 的线性范围内, 相关系数为 0.9999, 检出限低、杂质干扰小、重现性好, 能够快速、便捷、准确检测南极磷虾中 EPA 和 DHA。

表 2 新鲜和干燥磷虾中头和腹部中 EPA/DHA 的含量( $n=3$ )  
Table 2 Content of EPA/DHA in the head and abdomen of fresh and dried shrimps sample ( $n=3$ )

样品	目标物	试样含量/(mg/g)	相对标准偏差/%	干物质含量/%	检测结果平均值/(mg/g)	
新鲜的磷虾	头部	EPA	4.87 $\pm$ 0.23	4.72	18.5	26.32
		DHA	4.26 $\pm$ 0.22	5.16		23.03
	腹部	EPA	2.79 $\pm$ 0.13	4.66	16.2	17.22
		DHA	2.62 $\pm$ 0.14	5.34		16.17
干燥的磷虾	头部	EPA	27.80 $\pm$ 1.08	3.88	94.6	29.39
		DHA	24.68 $\pm$ 1.01	4.09		26.09
	腹部	EPA	19.89 $\pm$ 0.78	3.92	95.7	20.78
		DHA	18.46 $\pm$ 0.68	3.68		19.29

## 参考文献

- [1] LUVONGA C, RIMMER CA, YU LL, *et al.* Organoarsenicals in seafood: Occurrence, dietary exposure, toxicity, and risk assessment considerations-A review [J]. *J Agric Food Chem*, 2020, 68(4): 943–960.
- [2] CONG XY, MIAO JK, ZHANG HZ, *et al.* Effects of drying methods on the content, structural isomers, and composition of astaxanthin in Antarctic krill [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(19): 17972–17980.
- [3] ZHU GP, DENG B, ZHANG HT, *et al.* Ontogenetic and temporal diet variation in adult Antarctic krill *Euphausia superba* at South Georgia during austral winter revealed by stable isotope analysis [J]. *Fish Res*, 2019, 215: 1–8.
- [4] SECO J, FREITAS R, XAVIER JC, *et al.* Oxidative stress, metabolic activity and mercury concentrations in Antarctic krill *Euphausia superba* and myctophid fish of the Southern Ocean [J]. *Mar Pollut Bull*, 2021, 166: 112178.
- [5] 孙伟红, 邢丽红, 冷凯良, 等. 高效液相色谱法测定南极磷虾及其制品中虾青素的含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(4): 1248–1253.  
SUN WH, XING LH, LENG KL, *et al.* Determination of astaxanthin in Antarctic krill and its products by high performance liquid chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(4): 1248–1253.
- [6] ANGELOTTI A, SCHNELLI PM, RAATZ SK, *et al.* Evaluation of a rapid assessment questionnaire using a biomarker for dietary intake of n-3 fatty acids [J]. *Lipids*, 2019, 54(5): 321–328.
- [7] COLOMBO SM, SHUKLA K, CAMPBELL LG, *et al.* Dietary eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid are linearly retained by common insect crop pests (Cabbage looper and bertha armyworm) and alter insect biomass [J]. *Physiol Entomol*, 2020, 45(1): 38–49.
- [8] 郑伟龙. 南极磷虾反式 EPA 及 DHA 抗肿瘤作用的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.  
ZHENG WL. The antineoplastic effect of trans-EPA and DHA from Antarctic krill [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [9] MENOUNOU G, GIACOMETTI G, SCANFERLATO R, *et al.* Trans lipid library: Synthesis of docosahexaenoic acid (DHA) monotrans isomers and regioisomer identification in DHA-containing supplements [J]. *Chem Res Toxicol*, 2018, 31(3): 191–200.
- [10] WANG XX, JIN M, CHENG X, *et al.* Dietary DHA/EPA ratio affects growth, tissue fatty acid profiles and expression of genes involved in lipid metabolism in mud crab *Scylla paramamosain* supplied with appropriate n-3 LC-PUFA at two lipid levels [J]. *Aquaculture*, 2021, 532: 736028.
- [11] MACINTOSH BA, RAMSDEN CE, HONVOH G, *et al.* Methodology for altering omega-3 EPA+DHA and omega-6 linoleic acid as controlled variables in a dietary trial [J]. *Clin Nutr*, 2021, 40: 3859–3867.
- [12] BANNENBERG G, RICE HB, BERNASCONI A, *et al.* Ingredient label claim compliance and oxidative quality of EPA/DHA omega-3 retail products in the US [J]. *J Food Compos Anal*, 2020, 88: 103435.
- [13] SONG GS, WANG HX, ZHANG MN, *et al.* Real-time monitoring of the Oxidation characteristics of antarctic krill oil (*Euphausia superba*) during storage by electric soldering iron ionization mass spectrometry-based lipidomics [J]. *J Agric Food Chem*, 2020, 68(5): 1457–1467.
- [14] 徐正, 赵宪勇, 尚德荣, 等. 不同加工方式对南极磷虾各组分的影响[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(5): 1537–1541.  
XU Z, ZHAO XY, SHANG DR, *et al.* Effects of different processing methods on the Antarctic krill components [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(5): 1537–1541.
- [15] 郑景如, 孙馨婷, 蔡紫仪, 等. 优选南极磷虾蛋白肽抗氧化活性组分[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(1): 189–195.  
ZHENG JR, SUN XP, CAI ZY, *et al.* Optimizing the antioxidant components of Antarctic krill protein peptides [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(1): 189–195.
- [16] 王松, 郝鹏飞, 赵鑫鹏, 等. 高效液相色谱法检测南极磷虾油中总虾青素含量[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(4): 482–486.  
WANG S, HAO PF, ZHAO XP, *et al.* Determination of total astaxanthin in Antarctic krill oil by high performance liquid chromatography [J]. *J Instrum Anal*, 2016, 35(4): 482–486.
- [17] 韩银双, 张竹竹, 刘志东, 等. 南极磷虾甲壳素研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(3): 866–872.  
HAN YS, ZHANG BB, LIU ZD, *et al.* Research advances on chitin from Antarctic krill [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(3): 866–872.
- [18] 刘淑晗, 张海燕, 姜晓祎, 等. 高效液相色谱-紫外-荧光法测定南极磷虾及其制品中 6 种砷形态[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(9): 1085–1090.  
LIU SH, ZHANG HY, LOU XW, *et al.* Determination of six arsenic speciations in Antarctic krill and its products using high performance liquid chromatography-(ultraviolet) hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2019, 38(9): 1085–1090.
- [19] RONDANELLI M, PERNA S, RIVA A, *et al.* Effects of n-3 EPA and DHA supplementation on fat free mass and physical performance in elderly. A systematic review and meta-analysis of randomized clinical trial [J]. *Mech Ageing Dev*, 2021, 196: 111476.
- [20] 高博, 郭海萍, 赵伟, 等. 气相色谱-质谱法测定环境空气中 7 种挥发性脂肪酸[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(9): 1108–1113.  
GAO B, GUO HP, ZHAO W, *et al.* Determination of seven volatile fatty acids in ambient air by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2019, 38(9): 1108–1113.
- [21] 汪胜福, 刘建君, 门敬菊, 等. 气相色谱外标法测定南极磷虾油中的 EPA 和 DHA 含量[J]. *食品研究与开发*, 2014, 35(13): 96–99.  
WANG SF, LIU JJ, MEN JJ, *et al.* Determination of EPA and DHA in Antarctic krill oil by gas chromatography using external standard method [J]. *Food Res Dev*, 2014, 35(13): 96–99.
- [22] 于杰, 王丹, 高翔, 等. 高效液相色谱-质谱联用法检测鱼油和南极磷虾油中氧化三甲胺[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(2): 539–543.  
YU J, WANG D, GAO X, *et al.* Determination of trimethylamine-N-oxide in fish oil and Antarctic krill oil by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(2): 539–543.
- [23] 刘文媛, 贾伟, 吴婷, 等. 气相色谱测定牦牛骨中脂肪酸的甲酯化方法比较[J]. *色谱*, 2016, 34(11): 1113–1119.  
LIU WY, JIA W, WU T, *et al.* Comparison of the methylation methods for the determination of fatty acids in Yak bones by gas chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2016, 34(11): 1113–1119.
- [24] 范亚菲, 邓泽元, 余永红, 等. 不同脂肪酸甲酯化方法对共轭亚油酸分析的影响[J]. *中国油脂*, 2007, 32(1): 52–55.  
FAN YW, DENG ZY, YU YH, *et al.* Effect of fatty acid methyl esterification methods on analysis of conjugated linoleic acids [J]. *China Oils Fats*, 2007, 32(1): 52–55.

- [25] 王延华, 范荣波, 周霞, 等. 气相色谱法测定调和油中 18 种脂肪酸[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(5): 1978–1981.  
WANG YH, FAN RB, ZHOU X, *et al.* Determination of 18 fatty acids in mixed oil by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(5): 1978–1981.
- [26] 黄峥, 盛灵慧, 马康, 等. 5 种脂肪酸甲酯化方法的酯化效率研究[J]. 中国油脂, 2013, 38(9): 86–88.  
HUANG Z, SHENG LH, MA K, *et al.* Efficiency of five methods for fatty acids methyl esterification [J]. China Oils Fats, 2013, 38(9): 86–88.
- [27] 张征, 邹洁, 颜春荣, 等. 不同甲酯化方法对植物油脂肪酸组成测定的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(s2): 61–65.  
ZHANG Z, ZOU J, YAN CR, *et al.* Effect of methyl esterification on the measurement of fatty acid components in vegetable oil [J]. Food Sci, 2011, 32(s2): 61–65.
- [28] 林源锋, 付杰, 鲁昊, 等. 不同甲酯化方法对裂壶藻产油脂脂肪酸的影响及 GC-MS 分析[J]. 食品工业科技, 2018, 39(1): 257–261.  
LIN YF, FU J, LU H, *et al.* Effects of different methyl esterification methods on the production of fatty acids from *Schizochytrium* and GC-MS analysis [J]. Sci Technol Food Ind, 2018, 39(1): 257–261.
- [29] 蔡伟江, 张喜金, 苏昭仑. 气相色谱法测定鱼油中的二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸和二十二碳五烯酸[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(5): 1924–1928.  
CAI WJ, ZHANG XJ, SU ZL. Determination of eicosapentaenoic acid, docosahexaenoic acid, and docosapentaenoic acid in fish oil by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(5): 1924–1928.
- [30] 李硕, 李莉, 曹进, 等. 气相色谱法测定鱼油软胶囊中二十碳五烯酸和二十二碳六烯酸的柱前衍生化方法改进[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(3): 951–957.  
LI S, LI L, CAO J, *et al.* Improvement of pre-column derivatization for the determination of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid in fish oil soft capsules by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(3): 951–957.
- [31] 王聪, 曹进, 丁宏. 气相色谱法测定保健食品中二十碳五烯酸的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(4): 914–917.  
WANG C, CAO J, DING H. Uncertainty evaluation for the determination of eicosapentaenoic acid in healthy foods by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(4): 914–917.
- [32] 胡梦玲, 张帅, 方益, 等. 溶剂萃取-柱前衍生-气相色谱法测定南极磷虾中脂肪酸组成和含量[J]. 分析实验室, 2019, 38(5): 569–574.  
HU ML, ZHANG S, FANG Y, *et al.* Determination of fatty acid content in *Euphausia superba* by solvent extraction-precolumn derivatization-gas chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2019, 38(5): 569–574.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

### 作者简介



汪素芳, 硕士, 工程师, 主要研究方向为环境样品分析测试、有毒有害化学品的环境影响等。

E-mail: wangsf@craes.org.cn



王晓伟, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为环境监测技术开发与新化学物质检测方法研究。

E-mail: wang.xiaowei@craes.org.cn