

脂肪酸鉴定及其在牦牛乳、牦牛肉品质分析中的应用

谢希杨, 孙万成, 罗毅皓

(青海大学 农牧学院, 西宁 810016)

摘要:利用气相色谱-质谱对不同来源的牦牛乳、犏牛乳和牦牛肉脂肪酸组成及含量进行检测,以功能性脂肪酸含量为指标对牦牛乳和牦牛肉的品质进行评价。结果表明:牦牛乳、犏牛乳和牦牛肉中分别鉴定出47、46、37种脂肪酸;不同月份、海拔的牦牛乳中BCFA含量和 $n-6/n-3$ 比值整体差异极显著($P < 0.001$),对比发现8月份采自3500 m夏季牧场的牦牛乳品质最优;犏牛乳中富含多种功能性脂肪酸,接近牦牛乳脂肪酸组成;两种饲养方式(放牧和舍饲育肥)牦牛肉中功能性脂肪酸含量和 $n-6/n-3$ 比值差异显著,放牧牦牛肉中DHA、DPA、EPA、BCFA等功能性脂肪酸含量均显著高于舍饲育肥牦牛肉,相较于舍饲育肥牦牛,放牧牦牛的牦牛肉品质更佳。

关键词:牦牛乳;牦牛肉;犏牛乳;支链脂肪酸;多不饱和脂肪酸

中图分类号:TQ646;S872

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2021)03-0134-08

Fatty acid identification and its application in yak milk and yak meat quality analysis

XIE Xiyang, SUN Wancheng, LUO Yihao

(College of Agriculture and Animal Husbandry, Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: The fatty acid compositions and contents of yak milk, pien niu milk and yak meat from different sources were detected by GC-MS, and the content of functional fatty acids was mainly used to evaluate the quality of yak milk and yak meat. The results showed that 47, 46 and 37 fatty acids were identified from yak milk, pien niu milk and yak meat, respectively. The content of branched chain fatty acids (BCFA) and $n-6/n-3$ ratio in yak milk of different months and altitudes were very significant ($P < 0.001$). By comparison, it was found that the quality of yak milk collected from 3500 m summer pasture in August was the best. Pien niu milk was rich in functional fatty acids, which was close to the fatty acid composition of yak milk. The difference in the content of functional fatty acids and $n-6/n-3$ ratio in yak meat by different feeding methods was significant. The contents of DHA, DPA, EPA, BCFA and other functional fatty acids in grazing yak meat was significantly higher than feeding fattening yak meat, so the quality of grazing yak meat was better.

Key words: yak milk; yak meat; pien niu milk; branched chain fatty acid; polyunsaturated fatty acid

牦牛是高海拔地区特有的草食性畜种,由于其生长环境的特殊性,牦牛乳和牦牛肉具有极高的营养价值,已有学者从蛋白质、脂肪、氨基酸、矿物质等理化指标,以及肉质和乳质等食用品质方面对牦

牛肉、牦牛乳的品质进行了分析评价。犏牛是公黄牛和母牦牛的杂交后代,属于高原牛,终年生活在高海拔地区,和牦牛一样具有较强的抗寒抗病能力。除具明显的杂种优势外,有关犏牛的其余研究较少,相关产品仍有待开发。

脂肪酸是所有生物体的重要组成成分,根据脂肪酸中不饱和键的数量,可将脂肪酸分为饱和脂肪酸(SFA)、单不饱和脂肪酸(MUFA)和多不饱和脂肪酸(PUFA)。根据不饱和双键起始于甲基端的位置不同,不饱和脂肪酸可分为 $n-3$ 、 $n-6$ 、 $n-7$ 、

收稿日期:2020-05-14;修回日期:2020-12-09

基金项目:青海省科技厅项目(2017-ZJ-711)

作者简介:谢希杨(1993),女,硕士研究生,研究方向为食品加工与安全(E-mail)842278239@qq.com。

通信作者:罗毅皓,副教授(E-mail)291649347@qq.com。

$n-9$ 等系列, $n-3$ PUFA 和 $n-6$ PUFA 在功能上相互协调制约,对人类有重要的生理功能。研究表明,PUFA 具有抗炎、抗氧化、维护心脑血管、保护大脑^[1]和神经细胞^[2]等功能。牦牛肉和牦牛乳中常见的 $n-3$ PUFA 有二十二碳六烯酸(DHA)、二十二碳五烯酸(DPA)和二十碳五烯酸(EPA),常见的 $n-6$ PUFA 有花生四烯酸(AA)、亚油酸。

随着人类饮食结构的改变,形成了 $n-6$ PUFA 摄入过量, $n-3$ PUFA 摄入不足的局面,导致两者比例逐渐增高。研究表明,饮食中严重倾向于 $n-6$ PUFA 是造成慢性炎症、肥胖、糖尿病、脂代谢紊乱和肿瘤的原因之一^[3]。因此,降低 $n-6$ PUFA 与 $n-3$ PUFA 比值(简称为 $n-6/n-3$ 比值)对人类健康有益^[4-5]。

支链脂肪酸(BCFA)广泛存在于自然界中,动物中 BCFA 主要存在于反刍动物乳脂、微生物细胞膜以及人乳脂和人体分泌物^[6]。研究表明,BCFA 具有抗癌^[7-8]、抗炎^[9-10]、防治缺血^[11]及再灌注损伤^[12]等生理功能。共轭亚油酸(CLA)是亚油酸代谢产生的不同位置和几何异构体的统称,其中 C18:2cis-9,trans-11、C18:2cis-10,trans-12 是两种主要发挥益生功能的异构体^[13]。CLA 的天然来源是反刍动物食品^[14]。研究表明,CLA 具有抗动脉粥样硬化、抗肿瘤、调节免疫系统和降脂等生理功能^[15-17],在食品和药学领域有广泛的应用。

牦牛和犏牛是开发新型畜产品的良好资源,具有重要的开发潜质。本试验采用 GC-MS 测定不同样品中的脂肪酸含量,并结合标准品色谱图鉴定样品中的脂肪酸种类,再以 PUFA、MUFA、BCFA 和 $n-6/n-3$ 比值为评价指标,结合脂肪酸鉴定结果,评价不同来源的牦牛乳、犏牛乳以及牦牛肉的品质,对牦牛、犏牛资源的开发和利用具有一定的指导意义。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

舍饲养肥牦牛和放牧牦牛的牦牛肉样品均购于祁连县野牛沟牧民家,各3份。牦牛乳、犏牛乳样品共采集30份,其中不同海拔地区、不同月份的牦牛乳共27份,犏牛乳3份,详细信息见表1。样品采集后于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻,测定前室温下解冻。

色谱纯甲醇,天津市富宇精细化工有限公司;色谱纯三氟化硼甲醇,成都艾科达化学试剂有限公司;分析纯氯仿、正己烷,天津市富宇精细化工有限公司;分析纯氯化钠、无水硫酸钠、氢氧化钾、浓盐酸,

天津市河东区红岩试剂厂;37种脂肪酸甲酯混合标准品,Sigma公司。

表1 牦牛乳、犏牛乳样品采集信息

样品	采样地点	海拔高度/m	采集月份(月)	样品数量(份)
牦牛乳	祁连县野牛沟(夏季牧场)	3 500	4	3
			6	3
			7	3
			8	3
			9	3
牦牛乳	祁连县扎麻什乡(冬季牧场)	2 800	4	3
			6	3
			7	3
犏牛乳	祁连县野牛沟(夏季牧场)	3 500	12	3

1.1.2 仪器与设备

ESJ110-4B 电子天平;XMTD-4000 电热恒温水浴锅,上海比朗仪器有限公司;THZ-32 恒温振荡器,常州国华电器有限公司;TTL-DC II 型氮吹仪,北京同泰联科技发展有限公司;电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;MVS-1 旋涡混合器,北京东方开物科学器材有限公司;LC-04C 医用离心机,江苏正基仪器有限公司;Trace DSQ 气相色谱-质谱联用仪,赛默飞世尔科技公司。

1.2 试验方法

1.2.1 牦牛肉中脂肪提取

采用 Bligh 等^[18]的方法对牦牛肉中脂肪进行提取。将牦牛肉样品粉碎,取1~2g粉碎的牦牛肉于玻璃试管中,加入9mL氯仿-甲醇混合溶液(2:1),充分振荡1.5h,加入2.25mL饱和盐水,充分振荡30min,过滤,4200r/min离心10min,取氯仿层(下层)于玻璃试管中,氮气吹干,得牦牛肉脂肪。

1.2.2 乳样品脂肪酸提取

取5mL乳样品,1500r/min离心15min,取中上层液体于具塞试管中。向具塞试管中加入10mL甲醇和1g氢氧化钾,旋紧试管盖,65 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡2h。冷却至室温后,向试管中加入浓盐酸并酸化至pH为2~3。加入10mL正己烷,摇晃后,静置10min分层,取正己烷层(上层)于另一干燥试管中,氮气吹干得游离脂肪酸。

1.2.3 甲酯化

分别取1.2.1和1.2.2所得样品加入1mL15%的三氟化硼甲醇溶液,封住试管口,90 $^{\circ}\text{C}$ 水浴30min。冷却后向离心管中加入2mL正己烷,振

荡,再加入 2 mL 饱和 NaCl 溶液,封口振摇,3 500 r/min 离心 2 min,取正己烷层(上层)于另一只离心管中。加 1 g 无水硫酸钠除湿,振摇,3 500 r/min 离心 2 min,取正己烷层于另一干燥试管中,用氮气吹干,用 1 mL 正己烷溶解,待测。

1.2.4 GC-MS 分析

DB-5MS 色谱柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm);起始温度 60 °C 保持 1 min,以 10 °C/min 升至 180 °C,再以 4 °C/min 升至 280 °C,保持 20 min,以 20 °C/min 升至 300 °C,保持 2 min;进样口温度 280 °C;载气为高纯 He(99.999%),流速 1 mL/min;连接杆温度 285 °C;离子源温度 250 °C;溶剂延迟时间 7 min;质量扫描范围 40 ~ 550 u。

用化学工作站数据处理系统检索谱图库,进行谱图解析,以标准品色谱图出峰相对保留时间为依据,对样品中已检出脂肪酸甲酯定性,再通过峰面积归一化法计算各脂肪酸的相对含量。

1.2.5 数据处理分析

利用 SPSS23.0 软件分析统计组的差异性,采用最小显著差数法,测量数据用“平均值 ± 标准差”表示。采用 *t* 检验, $P < 0.05$ 表示差异显著, $P < 0.01$ 表示差异高度显著, $P < 0.001$ 表示差异极显著。

2 结果与讨论

2.1 牦牛乳脂肪酸鉴定与分析

2.1.1 不同海拔、不同月份牦牛乳脂肪酸鉴定结果(见表 2)

表 2 不同海拔、不同月份牦牛乳脂肪酸组成及含量

项目	海拔 3 500 m(祁连县野牛沟)					海拔 2 800 m(祁连县扎麻什乡)			
	4 月	6 月	7 月	8 月	9 月	4 月	6 月	7 月	8 月
脂肪酸含量/%									
C4:0	ND	ND	ND	ND	ND	2.04 ± 0.17	2.12 ± 0.23	2.41 ± 0.19	2.31 ± 0.28
C6:0	ND	ND	ND	0.05 ± 0.01	ND	1.83 ± 0.15	1.78 ± 0.18	2.13 ± 0.21	2.22 ± 0.20
C8:0	ND	ND	ND	1.51 ± 0.14	0.7 ± 0.05	1.04 ± 0.11	1.01 ± 0.12	1.23 ± 0.13	1.39 ± 0.15
C10:1n-6	ND	ND	0.03 ± 0.01	0.48 ± 0.05	0.35 ± 0.02	0.13 ± 0.01	0.11 ± 0.02	0.15 ± 0.02	0.15 ± 0.01
C10:0	0.07 ± 0.01	0.10 ± 0.01	1.44 ± 0.15	4.38 ± 0.39	3.23 ± 0.35	1.99 ± 0.17	1.83 ± 0.19	2.31 ± 0.22	2.57 ± 0.27
C11:0	ND	ND	ND	0.06 ± 0.01	0.03 ± 0.00	ND	0.07 ± 0.01	0.11 ± 0.02	0.10 ± 0.01
C12:1n-7	ND	ND	ND	ND	0.14 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.00
C12:0	0.34 ± 0.03	0.58 ± 0.06	2.15 ± 0.22	5.78 ± 0.61	3.97 ± 0.43	1.74 ± 0.18	1.53 ± 0.15	1.95 ± 0.18	2.11 ± 0.22
isoC13:0	ND	ND	0.15 ± 0.01	0.40 ± 0.03	0.21 ± 0.02	ND	ND	ND	ND
anteisoC13:0	ND	ND	0.05 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.15 ± 0.02	ND	ND	ND	ND
C13:0	ND	0.06 ± 0.01	0.22 ± 0.02	0.44 ± 0.05	0.30 ± 0.02	0.13 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.11 ± 0.02
isoC14:0	0.16 ± 0.02	0.19 ± 0.02	1.04 ± 0.12	1.41 ± 0.15	1.13 ± 0.11	0.72 ± 0.08	0.39 ± 0.04	0.36 ± 0.03	0.34 ± 0.03
C14:1n-5	0.15 ± 0.02	0.17 ± 0.02	0.43 ± 0.04	1.27 ± 0.13	2.03 ± 0.22	0.46 ± 0.04	0.33 ± 0.04	0.34 ± 0.03	0.39 ± 0.04
C14:0	4.37 ± 0.45	6.26 ± 0.58	6.80 ± 0.71	12.26 ± 1.21	11.05 ± 1.21	7.73 ± 0.80	6.93 ± 0.63	7.59 ± 0.77	7.84 ± 0.81
isoC16:0Me-2,6,10	0.09 ± 0.01	ND	0.08 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.12 ± 0.02	1.34 ± 0.15	0.66 ± 0.05	0.49 ± 0.04	0.47 ± 0.05
isoC15:0	0.40 ± 0.00	0.63 ± 0.06	1.68 ± 0.18	2.32 ± 0.22	2.11 ± 0.19	1.13 ± 0.11	0.84 ± 0.08	0.64 ± 0.06	0.64 ± 0.07
anteisoC15:0	0.76 ± 0.08	1.32 ± 0.12	2.57 ± 0.28	3.37 ± 0.35	2.98 ± 0.32	1.69 ± 0.18	1.12 ± 0.11	1.20 ± 0.13	1.12 ± 0.11
C15:1n-7	ND	ND	ND	ND	ND	0.18 ± 0.02	0.09 ± 0.01	0.11 ± 0.02	0.11 ± 0.01
C15:0	0.99 ± 0.08	1.94 ± 0.21	4.12 ± 0.43	5.33 ± 0.57	4.70 ± 0.48	2.79 ± 0.31	5.00 ± 0.57	1.74 ± 0.19	1.72 ± 0.18
isoC17:0Me-2,6,10	0.07 ± 0.01	ND	0.05 ± 0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C16:1n-7	2.23 ± 0.21	2.12 ± 0.22	2.52 ± 0.27	4.16 ± 0.42	7.08 ± 0.73	3.61 ± 0.37	2.46 ± 0.26	2.19 ± 0.24	2.40 ± 0.26
C16:0	25.05 ± 2.48	25.50 ± 2.62	19.14 ± 2.01	5.57 ± 0.56	8.38 ± 0.85	26.81 ± 3.11	22.74 ± 2.73	23.58 ± 2.56	23.35 ± 2.48
isoC17:0	1.44 ± 0.15	0.84 ± 0.08	2.15 ± 0.22	2.53 ± 0.26	2.63 ± 0.25	1.23 ± 0.14	0.82 ± 0.09	0.63 ± 0.06	0.63 ± 0.06
anteisoC17:0	1.67 ± 0.16	1.29 ± 0.14	2.65 ± 0.28	2.70 ± 0.27	2.73 ± 0.27	1.44 ± 0.15	0.89 ± 0.09	0.70 ± 0.09	0.67 ± 0.07
C17:1n-9	0.97 ± 0.09	0.45 ± 0.05	1.23 ± 0.14	2.06 ± 0.21	1.95 ± 0.22	0.94 ± 0.09	0.54 ± 0.05	0.35 ± 0.04	0.37 ± 0.04
C17:0	2.45 ± 0.27	1.76 ± 0.16	4.04 ± 0.42	3.73 ± 0.37	3.64 ± 0.37	2.24 ± 0.22	1.36 ± 0.15	1.07 ± 0.11	1.06 ± 0.11
isoC18:0	1.18 ± 0.12	0.50 ± 0.05	0.04 ± 0.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C18:2n-6	ND	2.30 ± 0.22	0.44 ± 0.04	0.25 ± 0.03	0.31 ± 0.03	1.25 ± 0.13	0.93 ± 0.12	1.03 ± 0.12	1.04 ± 0.12
C18:1	29.88 ± 3.11	25.57 ± 2.64	15.96 ± 1.61	10.54 ± 1.11	10.05 ± 1.02	21.10 ± 2.23	25.51 ± 2.67	25.74 ± 2.75	26.37 ± 2.82
C18:0	18.51 ± 1.94	22.17 ± 2.23	13.71 ± 1.39	6.51 ± 0.66	12.67 ± 1.28	10.54 ± 1.10	16.32 ± 1.69	17.66 ± 1.92	16.10 ± 1.66
C18:2cis-9,trans-11	1.15 ± 0.12	1.03 ± 0.10	1.40 ± 0.15	3.04 ± 0.32	1.79 ± 0.18	0.56 ± 0.06	1.54 ± 0.15	1.93 ± 0.23	2.16 ± 0.24

续表 2

项目	海拔 3 500 m(祁连县野牛沟)					海拔 2 800 m(祁连县扎麻什乡)			
	4月	6月	7月	8月	9月	4月	6月	7月	8月
C19:1n-9	1.21±0.13	ND	1.17±0.12	1.42±0.15	1.46±0.15	0.77±0.08	0.45±0.05	0.25±0.03	0.28±0.03
C19:0	0.86±0.09	0.80±0.07	1.94±0.21	1.75±0.17	1.03±0.10	0.64±0.07	0.37±0.03	0.25±0.03	0.26±0.03
C20:4n-6	0.15±0.02	ND	0.53±0.05	0.90±0.10	0.66±0.07	0.11±0.01	0.10±0.01	0.07±0.01	0.08±0.01
C20:5n-3	ND	ND	0.27±0.03	0.66±0.06	0.41±0.04	ND	ND	ND	ND
C20:3n-6	ND	ND	0.06±0.01	0.12±0.01	0.08±0.01	0.06±0.01	0.06±0.01	0.04±0.00	0.05±0.01
C20:1n-9	1.26±0.13	0.06±0.01	1.30±0.14	1.86±0.19	1.68±0.17	0.74±0.07	0.34±0.03	0.25±0.03	0.25±0.02
C20:0	1.63±0.15	1.43±0.13	3.04±0.31	3.23±0.32	2.68±0.28	1.46±0.15	0.74±0.08	0.65±0.06	0.64±0.06
C21:0	0.43±0.04	0.27±0.03	1.11±0.11	1.07±0.11	0.74±0.08	0.26±0.03	0.17±0.03	0.12±0.01	0.11±0.02
C22:6n-3	0.16±0.02	0.55±0.06	0.87±0.09	1.79±0.18	1.19±0.12	0.11±0.01	0.13±0.01	0.10±0.01	0.12±0.01
C22:1n-9	ND	0.08±0.01	0.31±0.03	0.37±0.04	1.02±0.11	ND	ND	ND	ND
C22:0	0.92±0.08	0.71±0.08	1.84±0.19	2.24±0.22	1.74±0.19	0.59±0.07	0.34±0.03	0.31±0.03	0.26±0.03
C23:0	0.63±0.06	0.54±0.05	1.38±0.15	1.44±0.15	0.74±0.07	0.18±0.02	0.13±0.01	0.11±0.01	0.10±0.01
C24:1n-7	ND	ND	0.06±0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C24:1n-9	ND	ND	0.19±0.02	0.24±0.03	0.23±0.02	ND	ND	ND	ND
C24:0	0.56±0.05	0.50±0.05	1.21±0.12	1.51±0.15	0.84±0.08	0.13±0.01	0.12±0.01	0.09±0.01	0.09±0.01
C25:0	0.12±0.01	0.12±0.01	0.30±0.02	0.31±0.03	0.10±0.01	ND	ND	ND	ND
C26:0	0.14±0.02	0.14±0.01	0.36±0.04	0.68±0.07	0.97±0.09	ND	ND	ND	ND
SFA	62.82±6.51 ^a	67.67±6.88 ^a	73.26±7.50 ^a	70.83±7.14 ^a	69.57±7.06 ^a	69.69±7.11 ^a	67.40±6.84 ^a	67.42±6.77 ^a	66.21±6.65 ^a
MUFA [*]	35.71±3.61 ^a	28.45±2.87 ^a	23.21±2.36 ^c	22.40±2.33 ^c	25.99±2.70 ^b	27.95±2.88 ^b	29.85±3.03 ^a	29.40±3.10 ^a	30.35±3.06 ^a
PUFA ^{**}	1.47±0.15 ^d	3.88±0.38 ^b	3.57±0.36 ^b	6.77±0.66 ^a	4.44±0.46 ^b	2.09±0.22 ^c	2.75±0.29 ^c	3.17±0.3 ^b	3.44±0.36 ^b
BCFA ^{***}	5.76±0.61 ^a	4.77±0.49 ^a	10.48±1.51 ^c	13.00±1.39 ^c	12.05±1.24 ^c	7.55±0.78 ^b	4.72±0.47 ^a	4.02±0.42 ^a	3.87±0.40 ^a
n-6/n-3 比值 ^{***}	0.94±0.11 ^c	4.18±0.42 ^b	0.90±0.12 ^c	0.52±0.05 ^c	0.66±0.07 ^c	12.91±1.33 ^a	8.38±0.85 ^a	11.40±1.16 ^a	9.75±0.99 ^a

注:ND表示未检出;*表示同行不同肩标字母差异显著($P < 0.05$);**表示同行不同肩标字母差异高度显著($P < 0.01$);***表示同行不同肩标字母差异极显著($P < 0.001$)。下同

从表 2 可以看出:所有牦牛乳样品共检出脂肪酸 47 种,单一样品脂肪酸检出种类在 31~42 之间;共检出 10 种 BCFA,包括 2 种多支链脂肪酸和 8 种单支链脂肪酸;相较于高海拔地区,低海拔地区牦牛乳中含有更丰富的短链脂肪酸,而高海拔地区牦牛乳中长链脂肪酸的种类更为丰富。

2.1.2 牦牛乳脂肪酸含量分析

2.1.2.1 夏季牧场不同月份牦牛乳脂肪酸含量对比结果(见图 1、图 2)

由图 1、图 2 可知:不同月份牦牛乳样品中,SFA、MUFA 含量变化不明显;7、8、9 月牦牛乳中 BCFA 含量普遍高于 4、6 月。这可能是不同月份牧草质量导致的差异。4—6 月为高原地区枯草期,草量稀少;而 7—9 月是青藏高原地区全年温度最高的时期,雨水较为充沛,草质也相对较好,为青海高原牧场的黄金时期,牦牛可食用牧草长势旺盛,牦牛吸收的营养可能更为充足。8 月牦牛乳的 PUFA 含量最高。除 6 月外,n-6/n-3 比值均小于 1,符合高品质的要求。

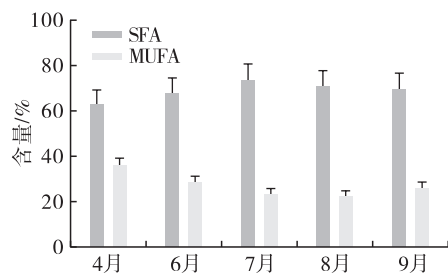


图 1 不同月份牦牛乳 SFA、MUFA 含量对比

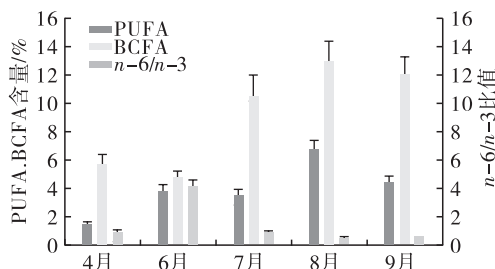


图 2 不同月份牦牛乳功能性脂肪酸含量对比

2.1.2.2 不同海拔地区衡量牦牛乳品质的脂肪酸比较(见图 3、图 4)

由图 3 可知,BCFA 含量最高的是 8 月份采自海拔 3 500 m 夏季牧场的牦牛乳。整体来看,夏季牧场的牦牛乳中的 BCFA 含量高于同一时期采自冬

季牧场的牦牛乳。可能是由于夏季牧场海拔较高,导致全年气温偏低,牧草生长周期极短,饲草多以枯草为主,枯草中的粗纤维含量很高,而 BCFA 是瘤胃微生物生长、繁衍的必需物质,可促进瘤胃纤维素分解菌的生长和微生物蛋白的合成^[19],导致高海拔地区的牦牛乳中有更高的 BCFA。

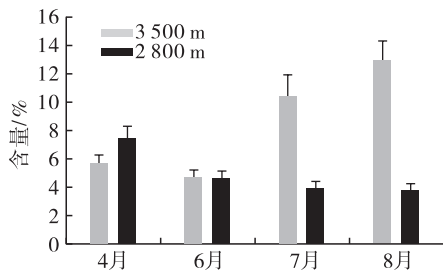
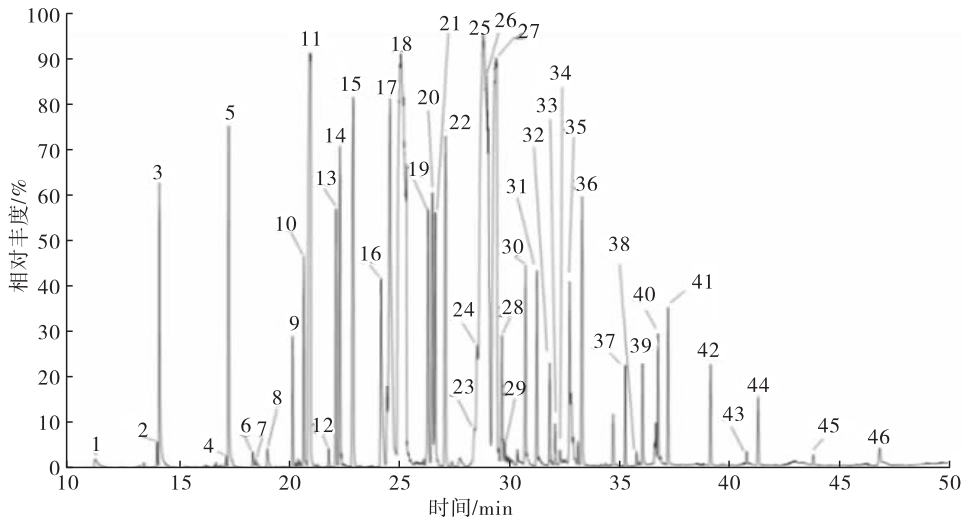


图3 不同海拔对牦牛乳中 BCFA 的影响



注:1. C8:0;2. C10:1n-6;3. C10:0;4. C12:1n-7;5. C12:0;6. isoC13:0;7. anteisoC13:0;8. C13:0;9. isoC14:0;10. C14:1n-5;11. C14:0;12. isoC16:0Me-2,6,10;13. isoC15:0;14. anteisoC15:0;15. C15:0;16. C16:1n-7;17. C16:1n-9;18. C16:0;19. isoC17:0;20. anteisoC17:0;21. C17:1n-9;22. C17:0;23. isoC18:0;24. C18:2n-6;25. C18:1n-9;26. transC18:1n-9;27. C18:0;28. C18:2cis-9,trans-11;29. C18:2cis-10,trans-12;30. C19:1n-9;31. C19:0;32. C20:4n-6;33. C20:5n-3;34. C20:3n-6;35. C20:1n-9;36. C20:0;37. C21:0;38. C22:6n-3;39. C22:5n-3;40. C22:1n-9;41. C22:0;42. C23:0;43. C24:1n-9;44. C24:0;45. C25:0;46. C26:0。

图5 牦牛乳脂肪酸的 GC-MS 谱图

表3 为牦牛乳主要功能性脂肪酸含量。

表3 牦牛乳中主要功能性脂肪酸含量 %

脂肪酸	含量	脂肪酸	含量
DHA	0.10 ± 0.01	isoC15:0	1.74 ± 0.19
EPA	0.26 ± 0.03	anteisoC15:0	2.69 ± 0.29
CLA	1.02 ± 0.11	isoC17:0	2.18 ± 0.23
AA	0.36 ± 0.4	anteisoC17:0	2.72 ± 0.27
isoC13:0	0.13 ± 0.01	isoC18:0	0.08 ± 0.01
anteisoC13:0	0.09 ± 0.01	BCFA	10.58 ± 1.09
isoC14:0	0.83 ± 0.08	PUFA	2.94 ± 0.31
isoC16:0	0.13 ± 0.01		
Me-2,6,10			

对比表3和表2可知:牦牛乳中 DHA、EPA、

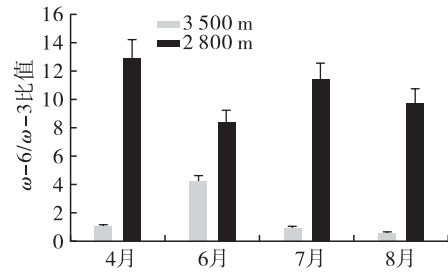


图4 不同海拔对牦牛乳中 n-6/n-3 比值的影响

由图4可知,相较于冬季牧场,夏季牧场牦牛乳中的 n-6/n-3 比值较低,更符合人体健康需求^[3-5]。

2.2 牦牛乳脂肪酸鉴定与分析

牦牛乳脂肪酸的 GC-MS 谱图见图5。由图5可知,牦牛乳中共检出46种脂肪酸。

CLA、AA、BCFA 等功能性脂肪酸含量整体低于 BCFA 含量最高的8月采自海拔3500m夏季牧场的牦牛乳;牦牛乳中 n-6/n-3 比值为0.77:1。

2.3 牦牛乳与牦牛乳脂肪酸含量对比

图6、图7对比了牦牛乳与8月份不同牧场牦牛乳中脂肪酸的含量。从图6可知,SFA含量在3种样品中差异不大,夏季牧场牦牛乳的 MUFA 含量低于牦牛乳和冬季牧场牦牛乳,后二者差异不大。从图7可知,虽然牦牛乳中的 PUFA、BCFA 含量略低于8月采自海拔3500m夏季牧场的牦牛乳,但研究发现牦牛挤乳量显著高于牦牛^[20]。因此,牦牛乳有很大的开发利用价值,有望成为新型家畜乳。

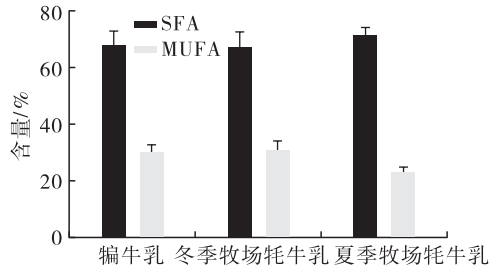


图6 犏牛乳与牦牛乳中SFA、MUFA含量对比

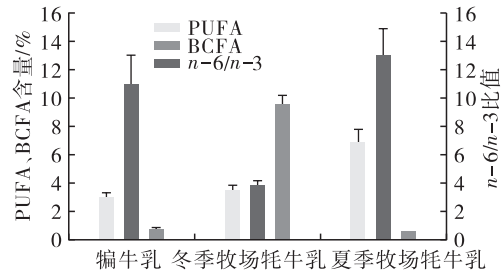
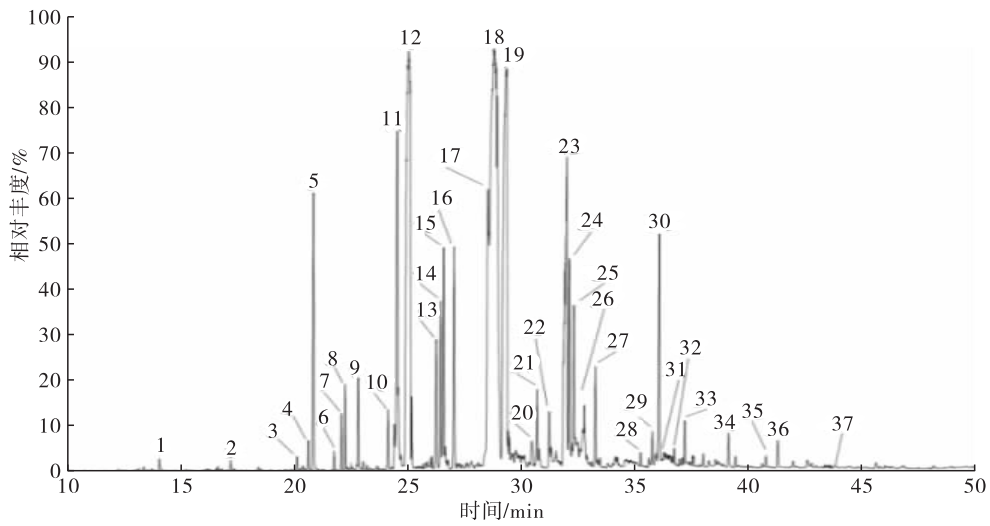


图7 犏牛乳与牦牛乳中功能性脂肪酸含量对比

2.4 牦牛肉脂肪酸鉴定与分析

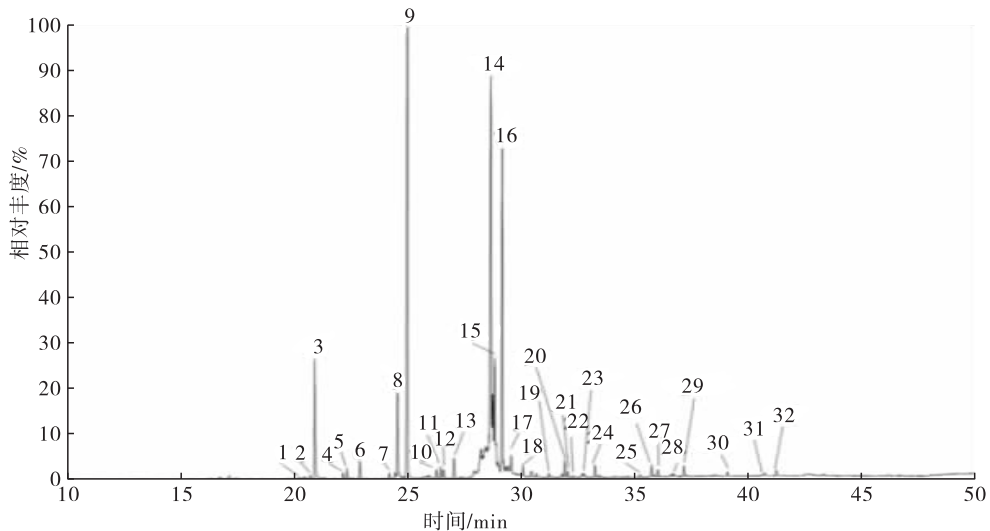
根据前期调查了解,放牧牦牛的饮食主要以天然牧草为主,而因青海祁连地区油菜资源较为丰富,

舍饲育肥牦牛的饮食则主要以油菜籽榨油后残余的饼为主。两种牦牛肉脂肪酸的GC-MS谱图分别见图8、图9。



注:1. C10:0;2. C12:0;3. isoC14:0;4. C14:1n-5;5. C14:0;6. isoC16:0Me-2,6,10;7. isoC15:0;8. anteisoC15:0;9. C15:0;10. C16:1n-7;11. C16:1n-9;12. C16:0;13. isoC17:0;14. anteisoC17:0;15. C17:1n-9;16. C17:0;17. C18:2n-6;18. C18:1n-9;19. C18:0;20. C18:2cis-9,trans-11;21. C19:1n-9;22. C19:0;23. C20:4n-6;24. C20:5n-3;25. C20:3n-6;26. C20:1n-9;27. C20:0;28. C21:0;29. C22:6n-3;30. C22:5n-3;31. C22:4n-6;32. C22:1n-9;33. C22:0;34. C23:0;35. C24:1n-9;36. C24:0;37. C25:0。

图8 放牧牦牛肉脂肪酸GC-MS谱图



注:1. isoC14:0;2. C14:1n-5;3. C14:0;4. isoC15:0;5. anteisoC15:0;6. C15:0;7. C16:1n-7;8. C16:1n-9;9. C16:0;10. isoC17:0;11. anteisoC17:0;12. C17:1n-9;13. C17:0;14. C18:1n-9;15. C18:1n-7;16. C18:0;17. C18:2cis-9,trans-11;18. C19:1n-9;19. C19:0;20. C20:4n-6;21. C20:5n-3;22. C20:3n-6;23. C20:1n-9;24. C20:0;25. C21:0;26. C22:6n-3;27. C22:5n-3;28. C22:1n-9;29. C22:0;30. C23:0;31. C24:1n-9;32. C24:0。

图9 舍饲育肥牦牛肉脂肪酸GC-MS谱图

对两种不同饲养方式牦牛的牦牛肉脂肪酸组成及含量进行对比分析,结果见表4。

由表4可以看出,放牧牦牛肉中共检出37种脂肪酸,舍饲育肥牦牛中共检出35种脂肪酸。放牧牦牛与舍饲育肥牦牛的SFA含量有显著差异,MUFA含量无显著差异,PUFA含量差异高度显著,BCFA

含量和 $n-6/n-3$ 比值具有极显著差异。除CLA外,放牧牦牛肉中DHA、DPA、EPA、BCFA等功能性脂肪酸含量均高于舍饲育肥牦牛肉。因此,放牧牦牛肉的品质明显优于舍饲育肥牦牛肉,为探索科学合理的牦牛饲养方式提供一定参考价值。

表4 两种牦牛肉脂肪酸组成及含量

脂肪酸	放牧牦牛	舍饲育肥牦牛	脂肪酸	放牧牦牛	舍饲育肥牦牛
脂肪酸含量/%			脂肪酸含量/%		
C10:0	0.13 ± 0.01	ND	C19:0	0.45 ± 0.05	0.12 ± 0.03
C12:0	0.10 ± 0.01	0.12 ± 0.07	C20:4 $n-6$	5.34 ± 0.57	1.53 ± 0.23
isoC14:0	0.13 ± 0.01	0.16 ± 0.04	C20:5 $n-3$	1.98 ± 0.25	0.43 ± 0.04
C14:1 $n-5$	0.28 ± 0.02	0.43 ± 0.17	C20:3 $n-6$	1.87 ± 0.18	0.23 ± 0.03
C14:0	2.83 ± 0.29	4.01 ± 0.38	C20:1 $n-7$	ND	0.11 ± 0.03
isoC16:0Me-2,6,10	0.18 ± 0.02	ND	C20:1 $n-9$	0.54 ± 0.07	0.25 ± 0.04
isoC15:0	0.52 ± 0.05	0.26 ± 0.07	C20:0	1.08 ± 0.12	0.72 ± 0.09
anteisoC15:0	0.77 ± 0.08	0.42 ± 0.17	C21:0	0.14 ± 0.01	0.07 ± 0.03
C15:0	0.88 ± 0.09	0.83 ± 0.11	C22:6 $n-3$	0.47 ± 0.04	0.39 ± 0.03
C16:1 $n-7$	0.26 ± 0.03	0.43 ± 0.07	C22:5 $n-3$	2.85 ± 0.31	0.53 ± 0.08
C16:1 $n-9$	5.04 ± 0.53	4.08 ± 0.58	C22:4 $n-6$	0.05 ± 0.01	ND
C16:0	17.91 ± 1.84	26.45 ± 2.38	C22:1 $n-9$	0.14 ± 0.01	0.21 ± 0.04
isoC17:0	1.34 ± 0.14	0.46 ± 0.02	C22:0	0.43 ± 0.03	0.65 ± 0.08
anteisoC17:0	1.88 ± 0.19	0.57 ± 0.02	C23:0	0.40 ± 0.04	0.32 ± 0.04
C17:1 $n-9$	2.50 ± 0.27	0.79 ± 0.18	C24:1 $n-9$	0.14 ± 0.01	0.27 ± 0.04
C17:0	2.75 ± 0.28	1.04 ± 0.02	C24:0	0.36 ± 0.04	0.45 ± 0.05
C18:2 $n-6$	5.16 ± 0.54	6.42 ± 0.66	C25:0	0.05 ± 0.00	ND
C18:1 $n-9$	25.23 ± 2.63	27.84 ± 3.24	SFA ^a	46.84 ± 4.82 ^b	54.45 ± 4.88 ^a
C18:1 $n-7$	ND	3.81 ± 0.21	MUFA	35.00 ± 3.83 ^a	38.42 ± 4.29 ^a
C18:0	14.51 ± 1.55	17.80 ± 1.68	BCFA ^{***}	4.82 ± 0.55 ^a	1.87 ± 0.18 ^b
C18:2 $cis-9,trans-11$	0.44 ± 0.04	0.81 ± 0.08	PUFA ^{**}	18.16 ± 1.85 ^a	10.34 ± 1.16 ^b
C19:1 $n-9$	0.85 ± 0.09	0.21 ± 0.02	$n-6/n-3$ ^{***}	2.32 ± 0.33 ^a	6.06 ± 0.45 ^b

3 结论

对不同来源的牦牛乳、犏牛乳及牦牛肉脂肪酸组成进行鉴定。结果表明:3种原料分别鉴定出47、46、37种脂肪酸;不同月份牦牛乳脂肪酸组成差异显著,可能与青藏高原特有的高寒气候下极短的牧草生长周期有关;通过对比不同海拔地区的牦牛乳脂肪酸组成,品质最优的牦牛乳为8月份采自海拔3500m夏季牧场的牦牛乳,对牦牛乳标准制定有参考价值;犏牛乳中富含功能性脂肪酸,有望成为新型家畜乳;放牧牦牛肉中功能性脂肪酸含量显著高于舍饲育肥牦牛肉。

参考文献:

[1] MARIE H, GAELLE C P, MONIQUE L, et al. Omega-3 polyunsaturated fatty acids and chronic stress-induced modulations of glutamatergic neurotransmission in the hippocampus[J]. Nutr Rev, 2014, 72(2): 99-112.

[2] 刘志国,王华林,王丽梅,等. 多不饱和脂肪酸对神经细胞保护作用的研究进展[J]. 食品科学, 2016, 37(7): 239-248.

[3] BUCKLER J D, HOWE P R C. Long-chain omega-3 polyunsaturated fatty acids may be beneficial for reducing obesity—a review[J]. Nutrients, 2010, 2(12): 1212-1230.

[4] WEAVER K L, PRISCILLA I, MICHAEL S, et al. Effect of dietary fatty acids on inflammatory gene expression in healthy humans[J]. J Biol Chem, 2009, 284(23): 15400-15401.

[5] WILLIAMS C D, WHITLEY B M, HOYO C, et al. A high ratio of dietary $n-6/n-3$ polyunsaturated fatty acids is associated with increased risk of prostate cancer[J]. Nutr Res, 2011, 31(1): 1-8.

[6] 王秀文,韦伟,王兴国,等. 支链脂肪酸的来源与功能研究进展[J]. 中国油脂, 2018, 43(12): 88-92.

[7] WONGTANGTINTHARN S, OKU H, IWASAKI H, et al.

- Effect of branched - chain fatty acids on fatty acid biosynthesis of human breast cancer cells [J]. *J Nutr Sci Vitaminol*, 2004, 50(2):137 - 143.
- [8] 袁锦莹. 牦牛酥油中脂肪酸纯化及其功能特性研究 [D]. 西宁:青海大学,2019.
- [9] YU J, YANG L N, WU Y Y, et al. 13 - Methyltetradecanoic acid mitigates cerebral ischemia/reperfusion injury [J]. *Neural Regen Res*, 2016, 11(9):1431 - 1437.
- [10] YAN Y, WANG Z, GREENWALD J, et al. BCFA suppresses LPS induced IL - 8 mRNA expression in human intestinal epithelial cells [J]. *Prostag Leukotr Essen*, 2017, 116:27 - 31.
- [11] 何宏星, 翁绳美, 胡潇, 等. 13 - 甲基十四烷酸对大鼠局灶性缺血脑组织的保护作用 [J]. *福建医科大学学报*, 2018, 52(2):80 - 84.
- [12] 余涓, 胡桂芳, 翁绳美, 等. 13 - 甲基十四烷酸对氧反常诱导大鼠胚胎皮质神经元凋亡和形态学损伤的保护作用 [J]. *解剖学报*, 2015, 46(1):25 - 31.
- [13] 赵微, 张峰, 张和平, 等. 植物乳杆菌 p - 8 转化亚油酸为共轭亚油酸的研究 [J/OL]. *食品科学*, 2020; 1 - 17 [2020 - 05 - 09]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200427.1451.012.html>.
- [14] ZOU X, JIANG X, WEN Y, et al. Enzymatic synthesis of structured lipids enriched with conjugated linoleic acid and butyric acid: strategy consideration and parameter optimization [J]. *Bioprocess Biosys Eng*, 2019, 43(2):273 - 282.
- [15] MUNDAY J S, THOMPSON K G, JAMES K A C. Dietary conjugated linoleic acids promote fatty streak formation in the C57BL/6 mouse atherosclerosis model [J]. *Br J Nutr*, 1999, 81(3):251 - 255.
- [16] ARUNABH B, JAMEELA B, MIZANUR R, et al. Biological effects of conjugated linoleic acids in health and disease [J]. *J Nutr Biochem*, 2006, 17(12):789 - 810.
- [17] MARK E C, MICHAEL P. The role of conjugated linoleic acid (CLA) in health [J]. *Int Dairy J*, 1998, 8(5):459 - 462.
- [18] BLIGH E G, DYER W J. A rapid method of total lipid extraction and purification [J]. *Can J Biochem Physiol*, 1959, 37(8):911 - 917.
- [19] 孙万成, 罗毅皓, 刘祥军. 不同泌乳期牦牛乳中奇数与支链脂肪酸的分布 [J]. *食品科学*, 2015, 36(6):198 - 201.
- [20] 魏雅萍, 徐惊涛, 童子保, 等. 青海高寒牧区犏牛挤乳量及乳成分分析 [J]. *中国牛业科学*, 2008(5):31 - 34.

(上接第 133 页)

由表 3 可知, 本方法测定结果与第三方 SGS 检测机构测定结果基本吻合, 说明本实验方法测定数据准确可靠, 可应用于植物油中砷含量的测定。

3 结论

本文建立了一种植物油中痕量砷检测的萃取协同干灰化前处理方法。该方法的检出限为 0.25 $\mu\text{g/L}$, 定量限为 0.80 $\mu\text{g/L}$; 方法精密度相对标准偏差为 4.94%; 重复性实验相对标准偏差为 8.54%; 方法回收率为 87.00% ~ 111.00%; 样品对比结果相对标准偏差在 6.33% 以下。本方法能应用于植物油中痕量砷的测定, 且结果准确可靠。

参考文献:

- [1] 王永芳. 氢化物发生原子荧光法在食品分析中的应用 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2000, 10(5):633 - 634.
- [2] 王秀荣, 孙立波, 张桂芳. 微波消解 - 原子荧光法测定食用植物油中的总砷 [J]. *预防医学论坛*, 2004, 10(4):413 - 414.
- [3] 任海林, 吕建明. 微波消解 - 氢化物原子荧光法测定植物油中砷含量 [J]. *预防医学*, 2009, 38(7):648.
- [4] 周鹏, 李沛清, 王忠. 微波消解 - 氢化物原子荧光光度法测定食用植物油中的总砷含量 [J]. *粮油加工(电子版)*, 2015(8):20 - 22, 25.
- [5] 张毅新, 尚刚. 微波消解 - 原子荧光法测定食用油中总砷的方法优化 [J]. *中国油脂*, 2011, 36(6):72 - 75.
- [6] 林惠群. 微波消解 - 原子荧光法测定食用植物油中的总砷 [J]. *粮食与食品工业*, 2007, 14(3):48 - 50.
- [7] 毛振宇. 微波消解 - 原子荧光法测定食用油中的总砷 [J]. *广西质量监督导报*, 2010(6):45 - 46.
- [8] 王炫征, 朱国英. 微波消解 - 原子荧光光谱法测定酱油中总砷 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2008(7):87 - 88.
- [9] 陈玉宏, 陈炳灿, 李春华. 微波消解 - 原子荧光光谱法测定乳粉中总砷 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2006, 16(6):685 - 686.
- [10] 安建博, 沈讷敏, 张祎玮, 等. 原子荧光法中微波消解、干灰化前处理法测定食品中总砷的结果对比 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2015(11):1746 - 1748.
- [11] 朱自平, 赵学文, 睢小军, 等. 高压密闭消解 - 原子荧光法测定酱油的总砷含量 [J]. *轻工科技*, 2016(8):15 - 16.
- [12] 吕国良. 湿法消解 - 原子荧光光谱法同时测定食品中砷和汞 [J]. *中国酿造*, 2008(9):122 - 123.
- [13] 李文廷, 欧利华, 洪雪花, 等. 湿法消解 - 原子荧光光谱法同时检测海产品中的总砷与总汞 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2017(10):108 - 112.
- [14] 黄本芬, 吕小艇. 改良干灰化 - 原子荧光光谱法测定食品中总砷方法 [J]. *食品与发酵科技*, 2014(2):76 - 79.
- [15] 陈学海. 干灰化 - 原子荧光光谱法对食品总砷含量的测定分析 [J]. *食品安全导刊*, 2014(29):57 - 58.