

## GC-MS 测定人乳及动物乳中支链脂肪酸组成

李唯迪<sup>1</sup>, 金青哲<sup>1</sup>, 余仁强<sup>2</sup>, 姜善雨<sup>2</sup>, 周勤<sup>2</sup>, 韦伟<sup>1</sup>, 王兴国<sup>1</sup>

(1. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122; 2. 无锡市妇幼保健院, 江苏无锡 214002)

**摘要:**支链脂肪酸(BCFA)是乳中微量但对婴幼儿的生长发育具有重要意义的生物活性成分。利用 GC-MS 对人乳和 4 种动物乳(牛乳、羊乳、牦牛乳、骆驼乳)中 BCFA 种类及含量进行测定。结果表明:5 种乳中共有 64 种脂肪酸,其中含 15 种 BCFA,17 种饱和脂肪酸(SFA),18 种单不饱和脂肪酸(MUFA)和 14 种多不饱和脂肪酸(PUFA);BCFA 含量呈现出很大的物种间差异,动物乳中的支链脂肪酸含量显著高于人乳( $p < 0.001$ ),牛乳、牦牛乳、羊乳、骆驼乳和人乳中 BCFA 多为异构(*iso*)和反异构(*anteiso*)BCFA,含量分别为 2.82%、4.90%、3.35%、8.00% 和 0.28%;人乳中 BCFA 受孕龄影响显著( $p < 0.01$ ),足月儿乳母的母乳中含有丰富的 BCFA。

**关键词:**支链脂肪酸;人乳;动物乳;脂肪酸组成

中图分类号:TS252;O657

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2021)11-0114-07

## Determination of branched-chain fatty acids composition in breast milk and animal milk using GC-MS

LI Weidi<sup>1</sup>, JIN Qingzhe<sup>1</sup>, YU Renqiang<sup>2</sup>, JIANG Shanyu<sup>2</sup>,  
ZHOU Qin<sup>2</sup>, WEI Wei<sup>1</sup>, WANG Xingguo<sup>1</sup>

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China;

2. Wuxi Maternal and Child Health Hospital, Wuxi 214002, Jiangsu, China)

**Abstract:** Branched-chain fatty acids (BCFA) are trace but important bioactive components in milk for the growth and development of infants and children. The BCFA compositions and contents of breast milk and four different animal milk (milk, yak milk, goat milk, camel milk) were analyzed by GC-MS. The results showed that a total of 64 fatty acids were identified from five types of samples, including 15 BCFA, 17 saturated fatty acid (SFA), 18 monounsaturated fatty acid (MUFA) and 14 polyunsaturated fatty acid (PUFA). BCFA content presented a great difference among species. BCFA contents were significantly higher in the animal milk than in breast milk ( $p < 0.001$ ). The relative contents of BCFA in milk, yak milk, goat milk, camel milk and breast milk were 2.82%, 4.90%, 3.35%, 8.00% and 0.28%, respectively, in which most of them were *iso*-BCFA and *anteiso*-BCFA. The gestational age had a significant effect on the content of BCFA in breast milk ( $p < 0.01$ ), and breast milk of full-term mothers was rich in BCFA.

**Key words:** BCFA; breast milk; animal milk; fatty acid composition

支链脂肪酸(BCFA)通常是指碳骨架上带有一

个或多个支链(以甲基为主)的功能性饱和脂肪酸,根据甲基在碳链上的位置不同,主要又可分为甲基在碳链倒数第二位上的异构型支链脂肪酸(*iso*-BCFA)和甲基在碳链倒数第三位上的反异构型支链脂肪酸(*anteiso*-BCFA)<sup>[1-2]</sup>。目前,BCFA 作为已知的生物活性成分,对人肠道上皮细胞有明显的抗炎功效,可降低新生大鼠模型中的坏死性小肠结肠炎的发病率,同时在抗乳腺癌方面具有潜在

收稿日期:2020-12-22;修回日期:2021-06-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31701558)

作者简介:李唯迪(1995),男,在读硕士,研究方向为食品科学与工程(E-mail)liweidi2018@163.com。

通信作者:韦伟,副教授,博士(E-mail)weiw@jiangnan.edu.cn。

的活性<sup>[3-5]</sup>。

相比于植物,动物中 BCFA 含量较高,主要存在于动物组织和体液中<sup>[1]</sup>。乳是哺乳动物为其幼儿提供的最理想、最安全的唯一天然食物,乳脂是其中最具有价值的成分之一,能为幼儿提供自身不能合成但生长发育必需的脂肪酸和能量<sup>[6-7]</sup>。母乳中天然含有 BCFA,婴儿可从每 100 mL 母乳中获取 19 mg BCFA<sup>[8-9]</sup>。除母乳外,反刍动物乳制品和肉制品也是 BCFA 的天然膳食来源,Ran - Ressler 等<sup>[10]</sup>对美国市场上主要乳制品和肉制品中 BCFA 分布和摄入量进行研究,发现牛乳脂中约有 2% 的 BCFA,估算每天从牛肉食品和乳制品中摄入的 BCFA 含量可达 500 mg,远超二十二碳六烯酸(DHA)平均日摄入量(220 mg)。Yan 等<sup>[11]</sup>比较了 BCFA 在动物乳脂、人乳脂及鱼油中的组成,发现 BCFA 在人乳脂中的种类与羊乳脂中相似,较牛乳脂更加复杂,且主要的 BCFA 为 *iso*-C17:0、*anteiso*-C15:0 和 *anteiso*-C17:0,约占 BCFA 总量的 70%。

目前,对人乳脂和动物乳脂的脂肪酸组成报道较多,但对 BCFA 研究信息非常有限。因此,本研究应用 GC-MS 对比分析了 4 种主要动物乳(牛乳、牦牛乳、羊乳、骆驼乳)脂和不同孕龄人乳脂中脂肪酸组成特别是 BCFA 的差异,讨论它们作为人乳替代脂的应用特点与潜力,并为寻找天然来源的 BCFA 提供一定的理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

在无锡市妇幼保健院新生儿科完成对无锡地区 28~30 岁不同孕龄健康母亲产后 7 d 内初乳样品的采集工作,其中早期早产儿(28~32 周)、中度早产儿(32~34 周)、近足月儿(34~37 周)和足月儿(>37 周)母亲的乳样各 3 份,孕龄分别为(31.43±0.43)周、(33.10±0.58)周、(35.95±0.58)周、(40.24±0.73)周,取样经家属同意并经过江南大学伦理委员会审查批准。牛乳产地为上海,羊乳产地为杭州,牦牛乳产地为云南,骆驼乳产地为甘肃,所有样品均尽快提取脂肪,提取的脂肪样品保存在-80℃超低温冰箱内。

甲醇、氨水、乙醚、乙醇、氢氧化钾、无水硫酸钠、石油醚均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;正己烷为色谱纯,美国 Fisher 公司;BCFA 标准品,包括 *iso*-C15:0、*anteiso*-C15:0、*iso*-C16:0、*iso*-C17:0、*anteiso*-C17:0、*iso*-C18:0 和含有 *iso*-C14:0(8%)、

*anteiso*-C15:0(9%)、*iso*-C16:0(8%)、*anteiso*-C17:0(9%)的混标溶液,购自 Larodan Fine Chemicals (Malmö, Sweden)。

#### 1.1.2 仪器与设备

Mettler-Toledo AB104-N 电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;HH-601 恒温水浴锅,金坛精达仪器公司;Pegasus BT 气相色谱-质谱联用仪,美国力可公司;DB-5 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.10 μm),美国安捷伦科技公司;WH-101 旋涡振荡仪,无锡华美仪器有限公司;DC-12-RT 防腐型 12 位氮吹仪,上海安谱实验科技股份有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 乳中总脂的提取

乳脂的提取方法参考 GB 5009.6—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》中碱水解法。在 5 mL 样品中加入 1 mL 氨水,充分振荡混匀后立即将提脂瓶放入(65±5)℃的恒温水浴锅中加热 20 min。取出后,冷却至室温。依次加入 5 mL 乙醇,振荡 30 s,加入 12.5 mL 乙醚,振荡 1 min,加入 12.5 mL 石油醚,振荡 30 s,静置直到上层液澄清,并明显与水相分层。吸取上清液于 50 mL 离心管内。将第一次提取所用的乙醇、乙醚、石油醚用量减半,进行第二次提取。合并两次上清液,氮吹除去溶剂至恒重,获得乳脂,称重,加入正己烷,于旋涡振荡仪上振荡均匀,配成质量浓度为 40 mg/mL 的溶液,并转移到样品瓶中。

#### 1.2.2 乳脂的脂肪酸组成分析

甲酯化:参照 Lynch 等<sup>[12]</sup>的方法,取 500 μL 1.2.1 中的 40 mg/mL 的正己烷乳脂溶液于 5 mL 离心管内,依次加入 2 mL 正己烷、0.5 mL 2 mol/L 的 KOH-CH<sub>3</sub>OH 溶液,于旋涡振荡仪上振荡反应 2 min 后加入适量的无水硫酸钠,振荡脱水,静置,用 2 mL 注射器吸取上清液,用 0.22 μm 的滤膜过滤后,采用 GC-MS 进行分析。

GC 条件:DB-5 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.10 μm);升温程序为初温 150℃,保持 1 min,以 10℃/min 升至 280℃,保持 15 min;进样量 0.5 μL;进样口温度 280℃;分流比 100:1;载气为高纯度氦气(99.999%);流速 1.0 mL/min。MS 条件:电子电离源;灯丝能量 70 eV;离子源温度 230℃;传输线温度 300℃;发射电流 1 mA;全扫描模式;质量扫描范围(*m/z*)50~450;溶剂延迟 160 s。

#### 1.2.3 数据处理

采用 IBM SPSS Statistics 19 软件对数据进行处

理分析。采用单因素方差分析法(ANOVA)进行统计学分析。同时,使用 GraphPad Prism 8.0.1 绘制图形。

## 2 结果与讨论

### 2.1 人乳及动物乳中脂肪含量(见图1、图2)

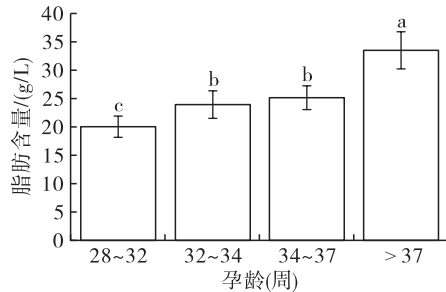


图1 不同孕龄人乳的脂肪含量

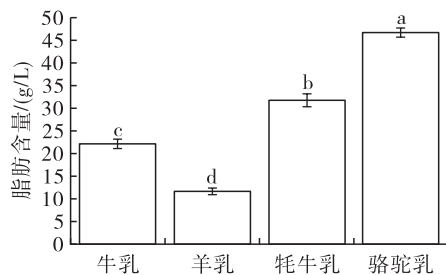


图2 4种哺乳动物乳的脂肪含量

乳脂中脂肪酸主要来源于微生物代谢、身体储存、膳食脂肪酸和短链脂肪酸的从头合成。此外,地域气候条件、泌乳期及遗传等因素导致了不同物种间乳中脂肪含量的差异性<sup>[13-14]</sup>。由图1可看出,人乳

脂肪含量随着孕龄不同呈现较大的差异,随着孕龄增加人乳中脂肪含量升高,4个孕龄人乳的脂肪含量在20~33 g/L。

由图2可看出,4种动物乳中,仅牛乳((22.22 ± 1.06)g/L)与牦牛乳((31.76 ± 1.36)g/L)中的脂肪含量与人乳相当,羊乳((11.67 ± 0.78)g/L)的脂肪含量低于人乳,而骆驼乳((46.76 ± 1.04)g/L)中的脂肪含量则高于人乳。此结果与陆范璟<sup>[15]</sup>、夏袁<sup>[16]</sup>等的研究结果一致。

### 2.2 人乳及动物乳的脂肪酸组成

通过GC-MS技术分别对4种常见动物乳和4个不同孕龄阶段的人乳样本进行检测分析,经计算机质谱数据库检索,所有样本中共鉴定脂肪酸64种,其中含17种饱和脂肪酸(SFA),18种单不饱和脂肪酸(MUFA),14种多不饱和脂肪酸(PUFA)和15种BCFA,且主要以偶数碳链脂肪酸居多,占比达到85%以上。相较于动物乳,人乳有特殊的脂肪酸组成,经测定,无锡地区人乳脂肪酸碳链长度分布在C<sub>10</sub>~C<sub>26</sub>之间,主要为棕榈酸(C16:0)、硬脂酸(C18:0)、油酸(C18:1 n-9)、亚油酸(C18:2 n-6),约占总脂肪酸的3/4,符合上海、温州等华东地区人乳的脂肪酸组成特征<sup>[17-18]</sup>,但其中的油酸含量显著低于广州组乳样<sup>[19]</sup>,可能与饮食、气候差异相关。人乳及4种动物乳的SFA、MUFA、PUFA和BCFA组成及含量见表1~表4。

表1 人乳及4种动物乳中SFA组成

脂肪酸	人乳	牛乳	羊乳	牦牛乳	骆驼乳	%
C10:0	1.44 ± 0.27 <sup>c</sup>	4.43 ± 0.24 <sup>b</sup>	11.21 ± 1.59 <sup>a</sup>	3.91 ± 0.62 <sup>b</sup>	0.30 ± 0.02 <sup>c</sup>	
C11:0	0.02 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.09 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.29 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>c</sup>	
C12:0	5.06 ± 0.53 <sup>ab</sup>	4.24 ± 0.12 <sup>ab</sup>	8.35 ± 1.85 <sup>a</sup>	3.53 ± 0.14 <sup>b</sup>	1.80 ± 0.11 <sup>b</sup>	
C13:0	0.03 ± 0.00 <sup>d</sup>	0.15 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.19 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.14 ± 0.01 <sup>b</sup>	
C14:0	7.11 ± 0.27 <sup>ab</sup>	9.41 ± 0.01 <sup>a</sup>	7.40 ± 6.72 <sup>ab</sup>	4.74 ± 1.34 <sup>b</sup>	6.55 ± 2.14 <sup>b</sup>	
C15:0	0.25 ± 0.02 <sup>c</sup>	1.87 ± 0.06 <sup>d</sup>	2.09 ± 0.03 <sup>c</sup>	2.82 ± 0.10 <sup>b</sup>	3.28 ± 0.26 <sup>a</sup>	
C16:0	20.75 ± 0.61 <sup>b</sup>	25.12 ± 1.04 <sup>a</sup>	22.18 ± 6.57 <sup>ab</sup>	25.76 ± 3.04 <sup>a</sup>	23.08 ± 3.03 <sup>ab</sup>	
C17:0	0.45 ± 0.03 <sup>d</sup>	0.88 ± 0.01 <sup>c</sup>	1.02 ± 0.04 <sup>c</sup>	1.38 ± 0.05 <sup>b</sup>	1.88 ± 0.36 <sup>a</sup>	
C18:0	8.03 ± 0.64 <sup>b</sup>	8.44 ± 1.54 <sup>b</sup>	8.99 ± 0.55 <sup>b</sup>	17.99 ± 1.62 <sup>a</sup>	3.56 ± 1.88 <sup>c</sup>	
C19:0	0.03 ± 0.00 <sup>d</sup>	0.06 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.06 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.22 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.30 ± 0.03 <sup>a</sup>	
C20:0	0.35 ± 0.03 <sup>bc</sup>	0.18 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.25 ± 0.00 <sup>bc</sup>	0.72 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.45 ± 0.03 <sup>b</sup>	
C21:0	-	0.01 ± 0.01 <sup>d</sup>	0.04 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.07 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.05 ± 0.00 <sup>b</sup>	
C22:0	0.09 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.02 ± 0.03 <sup>c</sup>	0.08 ± 0.00 <sup>bc</sup>	0.22 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.00 <sup>bc</sup>	
C23:0	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.09 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.03 ± 0.00 <sup>b</sup>	
C24:0	0.13 ± 0.02 <sup>ab</sup>	0.03 ± 0.00 <sup>ab</sup>	0.01 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.15 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.04 ± 0.00 <sup>ab</sup>	
C25:0	-	-	-	0.02 ± 0.00	-	
C26:0	0.04 ± 0.01 <sup>a</sup>	-	-	0.05 ± 0.00 <sup>a</sup>	-	
SFA	43.78 ± 0.91 <sup>c</sup>	54.95 ± 0.70 <sup>b</sup>	62.20 ± 0.66 <sup>a</sup>	61.79 ± 0.77 <sup>a</sup>	41.53 ± 0.18 <sup>c</sup>	

注:“-”表示未检出;同行不同小写字母表示差异显著。下同

由表1可看出,5种乳中SFA含量均较高,占脂肪酸总量的41.53%~62.20%,其中棕榈酸

(C16:0)含量最高。牦牛乳中SFA种类最多,达到了17种,其他3种动物乳和人乳均为15种。其中,

羊乳中癸酸(C10:0)含量显著高于其他3种动物乳,牦牛乳中则含有较多的硬脂酸(C18:0)。牦牛乳较其他3种动物乳还含有少量的C25:0和C26:0。

相对于人乳来说,牛乳、牦牛乳和羊乳中SFA含量过高,而骆驼乳中SFA含量稍低于人乳(不具有显著差异)。

表2 人乳及4种动物乳中MUFA组成

%

脂肪酸	人乳	牛乳	羊乳	牦牛乳	骆驼乳
C10:1 <i>n</i> -6	0.02 ± 0.01 <sup>d</sup>	0.39 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.44 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.27 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>d</sup>
C12:1 <i>n</i> -7	0.01 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.09 ± 0.02 <sup>a</sup>	-	0.03 ± 0.00 <sup>bc</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>c</sup>
C14:1 <i>n</i> -5	0.06 ± 0.01 <sup>c</sup>	1.21 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.79 ± 0.11 <sup>b</sup>	0.52 ± 0.01 <sup>d</sup>	0.64 ± 0.05 <sup>c</sup>
C15:1 <i>n</i> -5	0.01 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.09 ± 0.00 <sup>d</sup>	0.21 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.25 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.01 <sup>c</sup>
C16:1 <i>n</i> -9	1.08 ± 0.07 <sup>a</sup>	0.20 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.47 ± 0.05 <sup>b</sup>	0.45 ± 0.02 <sup>b</sup>	1.01 ± 0.05 <sup>a</sup>
C16:1 <i>n</i> -7	3.01 ± 0.2 <sup>a</sup>	2.19 ± 0.02 <sup>b</sup>	2.02 ± 0.01 <sup>b</sup>	1.83 ± 0.12 <sup>b</sup>	5.40 ± 0.25 <sup>a</sup>
C16:1 <i>n</i> -7 <i>t</i>	0.10 ± 0.01 <sup>bc</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>d</sup>	-	0.42 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.12 <sup>bc</sup>
C16:1 <i>n</i> -5	-	0.09 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.49 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.06 ± 0.01 <sup>c</sup>	-
C17:1 <i>n</i> -7	0.23 ± 0.01 <sup>d</sup>	0.33 ± 0.02 <sup>c</sup>	0.48 ± 0.19 <sup>b</sup>	0.56 ± 0.10 <sup>b</sup>	1.04 ± 0.04 <sup>a</sup>
C17:1 <i>n</i> -7 <i>t</i>	-	0.02 ± 0.01 <sup>c</sup>	-	0.04 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.05 ± 0.02 <sup>a</sup>
C18:1 <i>n</i> -9	23.90 ± 0.75 <sup>b</sup>	32.21 ± 0.52 <sup>a</sup>	21.80 ± 1.12 <sup>b</sup>	24.24 ± 0.70 <sup>b</sup>	35.38 ± 1.08 <sup>a</sup>
C19:1 <i>n</i> -9	0.04 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.10 ± 0.01 <sup>bc</sup>	0.10 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.27 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.14 ± 0.01 <sup>b</sup>
C19:1 <i>n</i> -9 <i>t</i>	0.09 ± 0.02 <sup>abc</sup>	0.14 ± 0.00 <sup>ab</sup>	-	0.04 ± 0.00 <sup>bc</sup>	0.19 ± 0.00 <sup>a</sup>
C20:1 <i>n</i> -9	0.26 ± 0.06 <sup>b</sup>	0.17 ± 0.03 <sup>c</sup>	0.16 ± 0.03 <sup>c</sup>	0.41 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.17 ± 0.01 <sup>c</sup>
C22:1 <i>n</i> -9	0.38 ± 0.06 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.20 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.03 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>c</sup>
C22:1 <i>n</i> -11	-	-	-	0.01 ± 0.00	-
C24:1 <i>n</i> -9	0.36 ± 0.06 <sup>a</sup>	-	0.01 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>
C24:1 <i>n</i> -9 <i>t</i>	0.01 ± 0.00	-	-	-	-
MUFA	29.54 ± 0.71 <sup>c</sup>	37.24 ± 0.60 <sup>b</sup>	27.17 ± 1.15 <sup>c</sup>	29.44 ± 0.41 <sup>c</sup>	44.30 ± 0.81 <sup>a</sup>

由表2可看出,5种乳MUFA含量占脂肪酸总量的27.17%~44.30%。牦牛乳中的MUFA种类最多,达到17种,其次是人乳、牛乳和骆驼乳,均检出15种MUFA,羊乳中仅含12种MUFA。骆驼乳和

牛乳的MUFA含量均显著高于人乳、羊乳和牦牛乳( $p < 0.01$ )。人乳中MUFA含量与牦牛乳相当,但在组成上略有差别。在5种乳中,油酸(C18:1 *n*-9)是含量最高的MUFA,占到MUFA含量的80%左右。

表3 人乳及4种动物乳中PUFA组成

%

脂肪酸	人乳	牛乳	羊乳	牦牛乳	骆驼乳
C16:3 <i>n</i> -6	0.01 ± 0.00	-	-	-	-
C16:2 <i>n</i> -6	-	0.01 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.06 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>b</sup>
C18:3 <i>n</i> -6	0.07 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.03 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.01 <sup>a</sup>
C18:2 <i>n</i> -6	21.41 ± 0.51 <sup>a</sup>	4.57 ± 0.07 <sup>b</sup>	6.74 ± 0.31 <sup>b</sup>	3.51 ± 0.47 <sup>b</sup>	5.46 ± 0.28 <sup>b</sup>
C20:4 <i>n</i> -6	1.06 ± 0.09 <sup>a</sup>	0.17 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.24 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.10 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.24 ± 0.02 <sup>b</sup>
C20:5 <i>n</i> -3	0.04 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.07 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.00 <sup>a</sup>
C20:3 <i>n</i> -6	0.78 ± 0.09 <sup>a</sup>	0.15 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.03 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.03 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.13 ± 0.02 <sup>b</sup>
C20:2 <i>n</i> -6	1.29 ± 0.09 <sup>a</sup>	-	0.04 ± 0.01 <sup>b</sup>	-	0.06 ± 0.00 <sup>b</sup>
C22:5 <i>n</i> -6	0.15 ± 0.02 <sup>a</sup>	-	-	-	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>
C22:6 <i>n</i> -3	0.47 ± 0.04 <sup>a</sup>	-	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>
C22:4 <i>n</i> -6	0.48 ± 0.06 <sup>a</sup>	0.03 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.03 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.05 ± 0.01 <sup>b</sup>
C22:5 <i>n</i> -3	0.32 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.03 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.09 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.12 ± 0.00 <sup>ab</sup>	0.08 ± 0.01 <sup>b</sup>
C22:3 <i>n</i> -6	0.03 ± 0.01	-	-	-	-
C22:2 <i>n</i> -6	0.29 ± 0.04 <sup>a</sup>	-	-	-	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>
PUFA	26.39 ± 0.39 <sup>a</sup>	4.99 ± 0.08 <sup>bc</sup>	7.28 ± 0.34 <sup>b</sup>	3.87 ± 0.45 <sup>c</sup>	6.16 ± 0.34 <sup>bc</sup>

PUFA具有多种生物学功能,对机体自身代谢和体内酶活调控起到重要作用。从表3可以看出,

动物乳与人乳中的PUFA含量存在显著差异( $p < 0.001$ )。动物乳中的PUFA含量普遍偏低,在

3.87% ~ 7.28% 之间,且主要为亚油酸(C18:2  $n-6$ ),占 PUFA 含量的 90% 左右。人乳中 PUFA 含量与 MUFA 含量接近,占脂肪酸总量的 26.39%,其中 C18:2  $n-6$  与 C18:1  $n-9$  含量也十分相近,占脂肪

酸总量的 21.41%。相比于动物乳,人乳中还含有丰富的二十二碳六烯酸(DHA)、二十碳四烯酸(ARA)等功能性脂质,因此市售动物乳并不能完全满足婴幼儿的脂肪酸营养需求。

表 4 人乳及 4 种动物乳中 BCFA 组成

脂肪酸	人乳	牛乳	羊乳	牦牛乳	骆驼乳	%
4-甲基辛酸	-	-	0.06 ± 0.01	-	-	
4,6-二甲基壬酸	-	-	-	-	0.01 ± 0.00	
<i>iso</i> -C12:0	-	-	-	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	
4-甲基十二烷酸	-	-	0.04 ± 0.00	-	-	
<i>iso</i> -C13:0	0.01 ± 0.01 <sup>d</sup>	0.04 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.03 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.09 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.10 ± 0.01 <sup>a</sup>	
<i>anteiso</i> -C13:0	-	0.01 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.03 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.06 ± 0.00 <sup>a</sup>	
<i>iso</i> -C14:0	0.02 ± 0.00 <sup>d</sup>	0.13 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.16 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.40 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.40 ± 0.02 <sup>a</sup>	
<i>iso</i> -C15:0	0.01 ± 0.00 <sup>d</sup>	0.28 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.30 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.61 ± 0.02 <sup>b</sup>	1.30 ± 0.10 <sup>a</sup>	
<i>anteiso</i> -C15:0	0.03 ± 0.01 <sup>e</sup>	0.83 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.70 ± 0.02 <sup>d</sup>	1.63 ± 0.03 <sup>b</sup>	2.36 ± 0.20 <sup>a</sup>	
<i>iso</i> -C16:0	0.06 ± 0.00 <sup>e</sup>	0.27 ± 0.01 <sup>d</sup>	0.47 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.51 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.76 ± 0.05 <sup>a</sup>	
6-甲基十六烷酸	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	-	-	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	
<i>iso</i> -C17:0	0.04 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.45 ± 0.01 <sup>d</sup>	0.68 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.60 ± 0.02 <sup>c</sup>	1.03 ± 0.06 <sup>a</sup>	
<i>anteiso</i> -C17:0	0.05 ± 0.00 <sup>e</sup>	0.68 ± 0.00 <sup>d</sup>	0.80 ± 0.02 <sup>c</sup>	0.90 ± 0.03 <sup>b</sup>	1.77 ± 0.23 <sup>a</sup>	
<i>iso</i> -C18:0	-	0.06 ± 0.04 <sup>bc</sup>	0.08 ± 0.05 <sup>b</sup>	0.05 ± 0.07 <sup>c</sup>	0.15 ± 0.00 <sup>a</sup>	
<i>iso</i> -C19:0	0.05 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.04 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.07 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.03 ± 0.01 <sup>a</sup>	
<i>iso</i> -BCFA	0.19 ± 0.01 <sup>e</sup>	1.28 ± 0.00 <sup>d</sup>	1.74 ± 0.09 <sup>c</sup>	2.34 ± 0.03 <sup>b</sup>	3.78 ± 0.23 <sup>a</sup>	
<i>anteiso</i> -BCFA	0.08 ± 0.01 <sup>d</sup>	1.53 ± 0.01 <sup>c</sup>	1.51 ± 0.04 <sup>c</sup>	2.56 ± 0.06 <sup>b</sup>	4.20 ± 0.43 <sup>a</sup>	
<i>iso</i> -BCFA + <i>anteiso</i> -BCFA	0.27 ± 0.02 <sup>e</sup>	2.81 ± 0.01 <sup>d</sup>	3.25 ± 0.13 <sup>c</sup>	4.90 ± 0.09 <sup>b</sup>	7.98 ± 0.65 <sup>a</sup>	
其他 BCFA	0.01 ± 0.00 <sup>bc</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>bc</sup>	0.10 ± 0.01 <sup>a</sup>	-	0.02 ± 0.00 <sup>b</sup>	
BCFA	0.28 ± 0.02 <sup>e</sup>	2.82 ± 0.01 <sup>d</sup>	3.35 ± 0.14 <sup>c</sup>	4.90 ± 0.09 <sup>b</sup>	8.00 ± 0.66 <sup>a</sup>	

由于 BCFA 含量低,且是直链脂肪酸的同分异构体,在检测过程中极易与直链脂肪酸混淆或被其他杂质掩盖,故目前研究的并不广泛。由表 4 可知,从骆驼乳中发现了 13 种 BCFA,以 *iso*-C15:0、*anteiso*-C15:0 和 *anteiso*-C17:0 居多,脂肪酸碳原子数在 9~19 之间。5 种乳中 BCFA 含量具有显著差异( $p < 0.001$ ),骆驼乳和牦牛乳中检测到相对较多的 BCFA,含量分别为(8.00 ± 0.66)%、(4.90 ± 0.09)%,其次是羊乳和牛乳,BCFA 含量分别为(3.35 ± 0.14)%和(2.82 ± 0.01)%,与动物乳相比,人乳中 BCFA 种类最少,含量最低,仅为(0.28 ± 0.02)%,可能因为瘤胃微生物的合成能力较人乳腺细胞和乳母肠道内微生物的合成能力略胜一筹。瘤胃微生物的合成能力又与瘤胃环境、细菌脂肪酸合成酶的活性有关<sup>[20]</sup>。有研究显示通过给动物饲喂高谷物饲料,可以调节瘤胃 pH,改变瘤胃内细菌数量和组成,使得反刍动物组织内的 BCFA 含量高达 15%<sup>[14, 21]</sup>。同时,我们发现 5 种乳中的 BCFA 均以末端单甲基 BCFA(*iso*-BCFA 与 *anteiso*-BCFA)为主,占 BCFA 总量的 96.42% 以上,在牦牛乳中则

全部为 *iso*-BCFA 与 *anteiso*-BCFA。所有样品中,具有奇数碳原子的 *iso*-BCFA 含量比偶数碳原子的 *iso*-BCFA 含量高,且 *anteiso*-BCFA 的碳链长度均为奇数。其中 4-甲基辛酸和 4-甲基十二烷酸是羊乳中的特征性 BCFA,在其余样品中未检测到,同时 4-甲基辛酸也构成了羊乳的标志性风味。

### 2.3 7 种末端单甲基 BCFA 在不同孕龄乳母母乳中的变化(见表 5)

由表 5 可看出,足月儿、近足月儿、中度早产儿和早期早产儿乳母的母乳中 BCFA 含量分别为(0.40 ± 0.01)%、(0.26 ± 0.02)%、(0.26 ± 0.02)%、(0.19 ± 0.02)%。早产儿乳母的母乳中几种 BCFA 含量普遍低于足月儿母乳。

妊娠后期胎儿主要通过吞食含有 BCFA 的羊水补充所需 BCFA,而出生后则全部依靠于母乳,越接近足月胎龄的婴儿坏死性小肠结肠炎的患病率越低,这与 BCFA 摄入量有关。母乳中的 *iso*-C16:0 与 *iso*-C19:0 含量与孕龄呈正相关关系,在早期早产儿母乳中含量最低,随着孕龄增长而逐渐增加。

除此之外,母乳中 BCFA 含量还受母亲自身代谢特点、膳食、遗传等因素的影响。Jie 等<sup>[22]</sup>比较了不同泌乳期、膳食组成对母乳中 BCFA 含量的影响,发现母乳中的 BCFA 含量并非一成不变的,而是随着哺乳期的延长逐渐下降,偏好肉食的母乳中所含

BCFA 更多。而 Wu 等<sup>[23]</sup>则有不同结论,其发现台北乳母母乳中 BCFA 含量随着泌乳期的延长呈先增后减趋势,初乳阶段 BCFA 的含量约为 0.24%,过渡乳中的 BCFA 含量可达 0.31%,而到成熟乳则增至 0.34%,250 d 以后又降至 0.30%。

表 5 不同孕龄乳母母乳中末端单甲基 BCFA 含量变化

脂肪酸	28~32周	32~34周	34~37周	>37周
<i>iso</i> -C14:0	0.01±0.01 <sup>b</sup>	0.01±0.00 <sup>b</sup>	0.03±0.00 <sup>a</sup>	0.03±0.00 <sup>a</sup>
<i>iso</i> -C15:0	0.01±0.00 <sup>b</sup>	0.02±0.00 <sup>a</sup>	0.01±0.01 <sup>b</sup>	0.02±0.01 <sup>a</sup>
<i>anteiso</i> -C15:0	0.02±0.00 <sup>b</sup>	0.02±0.00 <sup>b</sup>	0.02±0.01 <sup>b</sup>	0.07±0.01 <sup>a</sup>
<i>iso</i> -C16:0	0.05±0.00 <sup>b</sup>	0.05±0.01 <sup>b</sup>	0.07±0.00 <sup>b</sup>	0.08±0.01 <sup>a</sup>
<i>iso</i> -C17:0	0.04±0.01 <sup>ab</sup>	0.05±0.00 <sup>a</sup>	0.03±0.00 <sup>b</sup>	0.05±0.01 <sup>a</sup>
<i>anteiso</i> -C17:0	0.04±0.00 <sup>b</sup>	0.07±0.01 <sup>a</sup>	0.05±0.01 <sup>ab</sup>	0.06±0.01 <sup>a</sup>
<i>iso</i> -C19:0	0.02±0.01 <sup>b</sup>	0.04±0.01 <sup>ab</sup>	0.05±0.01 <sup>ab</sup>	0.08±0.02 <sup>a</sup>
<i>iso</i> -BCFA	0.14±0.01 <sup>c</sup>	0.17±0.01 <sup>bc</sup>	0.19±0.01 <sup>b</sup>	0.27±0.02 <sup>a</sup>
<i>anteiso</i> -BCFA	0.05±0.00 <sup>b</sup>	0.09±0.01 <sup>b</sup>	0.07±0.01 <sup>b</sup>	0.13±0.02 <sup>a</sup>
<i>iso</i> -BCFA + <i>anteiso</i> -BCFA	0.19±0.02 <sup>c</sup>	0.26±0.02 <sup>b</sup>	0.26±0.02 <sup>b</sup>	0.40±0.01 <sup>a</sup>

### 3 结论

采用 GC-MS 对 4 种动物乳和人乳脂肪酸进行测定。结果发现,5 种乳中共鉴定出 64 种脂肪酸,包括 15 种 BCFA,17 种 SFA,18 种 MUFA 和 14 种 PUFA,其中骆驼乳不同于其他反刍动物乳,其饱和脂肪酸含量偏低,二十碳以上的多不饱和脂肪酸含量较多;人乳与动物乳的脂肪酸组成存在差异。牛乳、羊乳、牦牛乳、骆驼乳和人乳中分别鉴定出 11、12、11、13 种和 9 种 BCFA,主要为 *iso*-BCFA 和 *anteiso*-BCFA,4 种动物乳中 BCFA 含量均显著高于人乳(0.28%),其中,骆驼乳的乳脂含量最高,BCFA 种类最为丰富,含量达到了总脂肪酸的 8.00%,位居 4 种动物乳之首,是 BCFA 的良好来源。通过测定不同孕龄乳母母乳中 BCFA 发现,与足月儿乳母相比,早产儿乳母母乳中所含的 BCFA 含量较低。通过对不同种类和不同孕龄乳母母乳中 BCFA 对比分析,为婴幼儿配方奶粉的母乳化研究提供了一定的理论基础。

### 参考文献:

[1] 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.

[2] SUN W, LUO Y, WANG D H, et al. Branched chain fatty acid composition of yak milk and manure during full-lactation and half-lactation[J]. Prostaglandins Leukot Essent Fat Acids, 2019, 150:16-20.

[3] YAN Y, WANG Z, GREENWALD J, et al. BCFA suppresses LPS induced IL-8 mRNA expression in human intestinal epithelial cells[J]. Prostaglandins Leukot Essent Fat Acids, 2017, 116:27-31.

[4] RAN-RESSLER R R, KHAILOVA L, ARGANBRIGHT K M, et al. Branched chain fatty acids reduce the incidence of necrotizing enterocolitis and alter gastrointestinal microbial ecology in a neonatal rat model[J]. PloS One, 2011, 6(12): 1-10.

[5] GÓMEZ-CORTÉS P, RODRÍGUEZ-PINO V, JUÁREZ M, et al. Optimization of milk odd and branched-chain fatty acids analysis by gas chromatography using an extremely polar stationary phase[J]. Food Chem, 2017, 231:11-18.

[6] 张宇, 王立娜, 张宏达, 等. 母乳、牛乳及山羊乳脂肪酸组成的差异分析[J]. 食品工业科技, 2019, 40(4): 21-26.

[7] DEMMELMAIR H, KOLETZKO B. Lipids in human milk[J]. Res Clin Endocrinol Metabol, 2018, 32(1): 57-68.

[8] 王兴国. 人乳脂及人乳替代脂[M]. 北京: 科学出版社, 2018: 17-35, 61-114.

[9] RAN-RESSLER R R, GLAHN R P, BAE S, et al. Branched-chain fatty acids in the neonatal gut and estimated dietary intake in infancy and adulthood[J]. Nestle Nutr Inst Workshop Ser, 2013, 77:133-143.

[10] RAN-RESSLER R R, BAE S, LAWRENCE P, et al. Branched-chain fatty acid content of foods and estimated intake in the USA[J]. Brit J Nutr, 2014, 112(4): 565-572.

[11] YAN Y, WANG Z, WANG X, et al. Branched chain fatty acids positional distribution in human milk fat and common human food fats and uptake in human intestinal cells[J]. J Funct Foods, 2017, 29:172-177.

[12] LYNCH J M, BARBANO D M, FLEMING J R. Comparison

- of Babcock and ether extraction methods for determination of fat content of cream: collaborative study[J]. *J AOAC Int*, 1996, 79(4): 907-916.
- [13] FIRL N, KIENBERGER H, RYCHLIK M J I D J. Validation of the sensitive and accurate quantitation of the fatty acid distribution in bovine milk[J]. *Int Dairy J*, 2014, 35(2): 139-144.
- [14] CHRISTIE W. The effects of diet and other factors on the lipid composition of ruminant tissues and milk[J]. *Prog Lipid Res*, 1979, 17(3): 245-277.
- [15] 陆范璟, 江龙, 陆东林. 驼初乳的营养成分浅析[J]. *乳品加工*, 2020(5): 81-83.
- [16] 夏袁, 金青哲, 项静英, 等. 无锡地区人乳脂肪酸组成及 sn-2 位脂肪酸分布[J]. *中国油脂*, 2015, 40(11): 44-47.
- [17] 陈爱菊, 张伟利, 蒋明华, 等. 上海地区人乳中脂肪酸成分的研究[J]. *临床儿科杂志*, 2012, 30(1): 37-42.
- [18] 覃小丽, 杨博, 王永华. 人初乳脂肪酸组成及 sn-2 位脂肪酸分布的研究[J]. *食品工业科技*, 2010, 31(5): 81-84, 88.
- [19] PENG Y, ZHOU T, WANG Q, et al. Fatty acid composition of diet, cord blood and breast milk in Chinese mothers with different dietary habits[J]. *Prostaglandins Leukot Essent Fat Acids*, 2009, 81(5/6): 325-330.
- [20] KANEDA T J B R. Fatty acids of the genus *Bacillus*: an example of branched-chain preference[J]. *Bacter Rev*, 1977, 41(2): 391-418.
- [21] 闫媛媛, 王兴国. 乳脂中支链脂肪酸(BCFA)的研究[C]//中国粮油学会油脂分会第二十二届学术年会及产品展示年会学术论文文集. 北京: 中国粮油学会, 2013.
- [22] JIE L, QI C, SUN J, et al. The impact of lactation and gestational age on the composition of branched-chain fatty acids in human breast milk[J]. *Food Funct*, 2018, 9(3): 1747-1754.
- [23] WU T C, LAU B H, CHEN P H, et al. Fatty acid composition of Taiwanese human milk[J]. *J Chin Med Assoc*, 2010, 73(11): 581-588.
- (上接第 109 页)
- [10] 唐晓伟, 刘鸿滨. 气相色谱-质谱法检测蔬菜中 3 种主要塑化剂含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(23): 8024-8031.
- [11] MOUSA A, BASHEER C, ALARFAI A R. Determination of phthalate esters in bottled water using dispersive liquid-liquid microextraction coupled with GC-MS[J]. *J Sep Sci*, 2013, 36(12): 2003-2009.
- [12] 岳琪, 杨成, 庞月红. 共价有机骨架磁固相萃取-气相色谱法测定 15 种邻苯二甲酸酯[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(10): 3186-3191.
- [13] BONINI M, ERRANI E, ZERBINATI G, et al. Extraction and gas chromatographic evaluation of plasticizers content in food packaging films[J]. *Microchem J*, 2008, 90(1): 31-36.
- [14] 张子豪, 张海峰, 麦晓霞, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定塑料食品接触材料中 20 种邻苯二甲酸酯迁移量[J]. *化学分析计量*, 2015, 24(6): 6-10.
- [15] 刘肖肖, 高晓哲, 陈畅, 等. 高效液相色谱法测定 PET 瓶中对苯二甲酸迁移量的不确定度评定[J]. *标准科学*, 2019(4): 144-148.
- [16] 毕秋兰, 王浩, 李曼. 高效液相色谱法测定蔬菜中的塑化剂残留[J]. *农技服务*, 2017, 34(24): 191-192.
- [17] 肖晓峰, 王建玲, 刘艇飞, 等. 高效液相色谱-紫外法快速测定塑料类食品接触材料及制品中 7 种对苯二甲酸酯或苯甲酸酯的特定迁移量[J]. *色谱*, 2019, 37(12): 1383-1391.
- [18] 王彝白纳, 蒋定国, 杨大进, 等. 中国居民邻苯二甲酸二丁酯膳食摄入水平及其风险评估[J]. *中国食品卫生杂志*, 2016, 28(6): 800-804.
- [19] 毛伟峰, 刘飒娜, 刘兆平, 等. 中国居民邻苯二甲酸二异壬酯膳食摄入水平及其风险评估[J]. *卫生研究*, 2015, 44(5): 822-826.
- [20] 朱陆陆. 蒙特卡洛方法及应用[D]. 武汉: 华中师范大学, 2014.
- [21] 向晓玲. 食用油中 3-MCPD 酯的检测、风险评估及山茶油精炼工艺优化[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [22] USEPA. Exposure factors handbook[M]. Washington: USEPA, 2011.
- [23] 李聪, 张艺兵, 李朝伟, 等. 暴露评估在食品安全状态评价中的应用[J]. *检验检疫科学*, 2002, 12(1): 11-12.
- [24] 郑连姬, 邹勇, 张琪, 等. 氧化铝柱-高压液相色谱法测定重庆火锅底料中 7 种非食用色素及暴露评估[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(19): 277-286.
- [25] 刘玉兰, 胡爱鹏, 杨金强, 等. 植物油料中塑料杂质对油脂塑化剂含量的影响[J]. *食品科学*, 2017, 38(21): 182-186.
- [26] 李明元, 胡银川. 食品塑料包装中 PAEs 迁移危害研究现状[J]. *食品与生物技术学报*, 2010, 29(1): 14-17.
- [27] 邹燕娣, 包李林, 周青燕, 等. 食用植物油中邻苯二甲酸酯类塑化剂来源和风险控制措施研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44(5): 123-127.