

论著

# 奶制品及反刍动物肉类食物中 n - 11 位反式脂肪酸含量研究

王春荣<sup>1</sup> 马雪征<sup>2</sup> 张 坚<sup>1</sup>

(1. 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京 100050; 2. 加拿大圣玛丽大学,加拿大)

**摘要:**目的 检测部分奶制品和牛、羊肉类食品中反式脂肪酸含量,为评估我国居民膳食中反式脂肪酸摄入量提供基础数据。方法 采集奶油、鲜奶、酸奶、奶粉及配方奶粉,不同部位牛、羊肉制品等食物样品 56 件。应用气相色谱结合银离子薄层层析方法测定样品中反式油酸含量。结果 以牛奶为原料加工生产的奶油样品含有 n - 11 反式油酸,以植物油为原料的奶油制品不含反式脂肪酸。酸奶中含 n - 11 反式油酸,奶饮料中脂肪含量很低,未检测出反式脂肪酸。两种奶酪、纯奶粉、多数配方奶粉及多数牛、羊肉类食物样品中含有 n - 11 反式油酸。所有样品均不含 n - 9 反式油酸。结论 鲜奶、纯奶粉、牛羊肉类食品及多数奶其制品中含 n - 11 反式油酸。不同部位的牛羊肉类食品,不同品牌的奶制品的 n - 11 反式油酸存在较大差异。

**关键词:**乳制品;反刍动物;肉制品;脂肪酸类,不饱和

根据图 3 的分析结果——相似性系数(矩阵)和百分数可见,6 个菌株之间的相似度均 80%,故认为他们的遗传基因紧密相关,流行病学上可能密切相关。

根据图 4 的分析结果——相似性系数(矩阵)和百分数可见,E4 和 E5 的相似度 80%,为 84.0%,故认为两者的遗传基因紧密相关,流行病学上可能密切相关,其他菌株之间的相似度均 80%。

根据图 5 的分析结果——相似性系数(矩阵)和百分数可见,F2 和 F5 的相似度 80%,为 80.8%,故认为两者的遗传基因紧密相关,流行病学上可能密切相关,其他菌株之间的相似度均 80%。

根据图 6 的分析结果——相似性系数(矩阵)和百分数可见,H<sub>1</sub> 和 H<sub>2</sub> 之间以及 H<sub>2</sub> 和 H<sub>3</sub> 之间的相似度 80%,故认为他们的遗传基因紧密相关,流行病学上可能密切相关。而 H<sub>1</sub> 和 H<sub>3</sub> 之间以及 H<sub>1</sub> 与 H<sub>1</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>3</sub> 之间的相似度均 80%。

图中这些遗传基因紧密相关的菌株之间的年代的相关性很差。这有可能与菌株的数量较少,代表性不够全面有关。

3.2 沙门菌是全球范围内普遍存在的、引起人类食源性疾病的病原菌,为适应全球沙门菌的监测与交流网络的需求,WHO、丹麦兽医实验室(DVL)、美国 CDC 于 2001 年共同组建了世界卫生组织全球沙门菌监测网(WHO GSS),以提高国家机构对食源性疾病和食源性致病菌的监测能力,有助于加强全球性的食源性疾病和食源性致病菌的监测与交流。近年来,各

中图分类号:R15;R117;R378.22 文献标识码:A

国政府及相关技术部门纷纷发展和运用高新技术,建立和完善各自的食源性致病菌及食源性疾病的检测系统和预警系统,主要有 Enter - Net、PulseNet、FoodNet、NARMS 和 PHILIS 等等,他们都是监测包括沙门菌在内的各种食源性致病菌的监测网络,中国已经加入了世界卫生组织全球沙门菌监测网<sup>[3]</sup>。

3.3 我国已经建立全国性的食源性检测网,沙门菌是其中一个重要的监测项目,PFGE 分型技术和同源分析技术是其中一个非常关键的要素,他可以确定散发病例之间的病原关系,并可以即时确认和处理在大范围内、呈散发特征的爆发事件,在沙门菌等食源性致病菌的爆发事件中,在确定原因食品、追踪传播途径、确定流行范围等流行病学调查中发挥着关键作用<sup>[4]</sup>。

随着我国食源性疾病监测网的不断完善和检测水平的提高,监测网中的数据会日益丰富和完整。这一网络对提高我国人民的生活质量和健康水平将会有越来越大的贡献。

### 参考文献

- [1] 孟昭赫. 食品卫生检验方法注解微生物学部分[M]. 北京:人民卫生出版社,1990.
- [2] 李燕俊,赵熙,杨宝兰. 肠炎沙门菌脉冲凝胶电泳分型研究[J]. 卫生研究,2005,4(3):338-340.
- [3] 冉陆. 世界卫生组织全球沙门菌监测网 2001 - 2005 年规划简介[J]. 中国食品卫生杂志,2001,13(5):44-46.
- [4] 冉陆. 食源性致病菌及食源性疾病的监测动态[J]. 中国食品卫生杂志,2001,13(4):42-44.

[收稿日期:2006 - 10 - 20]

文章编号:1004 - 8456(2007)01 - 0025 - 04

基金项目:达能营养与宣教基金(2003 - 12)

作者简介:王春荣 女 副主任技师

通讯作者:张坚 男 研究员



## Study on Vaccenic Fatty Acid Content in Milk and Meat from Ruminants

WANG Chun-rong, MA Xue-zheng, ZHANG Jian

(National Institute for Nutrition and Food Safety, China CDC, Beijing 100050, China)

**Abstract : Objective** In order to provide basic data for estimating trans fatty acid intake in China, trans fatty acids in milk and meat from ruminants were determined. **Method** 56 samples of cream, fresh milk, yoghurt, milk powder and formula, and meats from cattle and sheep were collected. Gas chromatography combined with argentation thin-layer chromatography (TLC) was used to determine the content of trans fatty acids. **Results** The cream samples which were produced with milk as raw material contained vaccenic acid (trans-11 C<sub>18:1</sub>) while those produced with vegetable oil as raw material did not. All yoghurt samples contained vaccenic acid while milky drink samples did not because of very low fat concentration. Cheese samples, pure milk powder samples, most formula samples and beef and veal samples contained vaccenic acid while no elaidic acid was found in these samples. **Conclusion** Fresh milk, pure milk powder, beef and veal, and most milk products contain vaccenic acid. However, there exists obvious differences in the content of vaccenic acid among different varieties of foods.

**Key word:** Dairy Products; Ruminants; Meat Products; Fatty Acids, Unsaturated

反式脂肪酸指含一个以上反式构型双键的不饱和脂肪酸。膳食中主要有两个来源,一是奶制品及牛、羊等反刍动物肉类食物,二是经过氢化加工的植物油。牛、羊等反刍动物体内的一些代谢过程可使不饱和脂肪酸上的构型改变,生成反式脂肪酸。国外的研究资料表明乳制品和反刍动物肉制品是膳食中反式脂肪酸的一个重要来源,其类型主要为 11 - 位反式油酸 trans - 11 C<sub>18:1</sub><sup>[1]</sup>。近 10 多年来,学者们就反式脂肪酸对心血管系统的影响进行了许多研究,较为一致地认为在植物油氢化过程中产生的 9 - 位反式油酸会使血脂代谢异常,而对 11 - 位反式油酸的作用则尚未有定论<sup>[2,3]</sup>。

过去,牛、羊肉及奶制品在我国消费量较低,对其营养成分含量和生理作用研究得相对较少。随着经济的发展,生活水平的提高,我国居民动物性食物消费种类已经越来越多样化。特别是在大城市,牛、羊肉,牛奶及奶制品的消费量不断上升。随着健康意识不断提高,居民对这些食物的营养学价值较以往更为关注。本项研究检测了国内市场上部分奶制品和反刍动物肉类食品中反式脂肪酸含量,为今后评估我国居民膳食中反式脂肪酸摄入种类和摄入量,制定相关管理条例提供了基础数据。

### 1 材料与方 法

#### 1.1 材 料

样品 2003 年 1 - 10 月,分别在北京的 5 个超市采集奶油、鲜奶、酸奶、奶酪、奶粉及配方奶粉、羊肉片、羊头肉、牛肉片、牛里脊、牛腩肋、牛前腿、牛后腿、牛腱、牛肚食物样品 56 件,其中鲜奶 4 件,酸奶 6 件,奶酪 2 件,奶粉及配方奶 20 件,奶油 4 件,羊肉及其制品 7 件,牛肉及其制品 13 件。

#### 1.2 方 法

1.2.1 主要仪器与试剂 气相色谱仪 GC14B 岛津公司、CBM - 101 工作站 岛津公司、CP Sil 88 毛细管柱(50 m × 25 mm × 0.2 μm) 美国 VARIAN 公司、硅胶板(0.20 mm × 0.25 mm 批号 20040412) 青岛海洋化工厂分厂、n - 11 C<sub>18:1</sub> 反式油酸标准品和十七碳酸 C<sub>17:0</sub> 标准品 Sigma 公司。乙醚、石油醚、正己烷、甲醇、氯仿为分析纯试剂 北京化工厂。

1.2.2 试样前处理 乳制品中脂肪的提取和测定:应用罗高氏法<sup>[4]</sup>,取 20 ml 样品,分别加氨水、乙醚、石油醚萃取,蒸干有机溶剂、称重,测定脂肪含量。肉类食物中脂肪的提取和测定:应用研磨浸提法<sup>[4]</sup>,取 5 ~ 10 g 样品,分别加甲醇、氯仿浸提,蒸干有机溶剂、称重,测定脂肪含量。将提取的 0.5 g 脂肪进行银离子薄层层析,用正己烷 + 乙醚(体积比 85 + 15)作为展开剂,喷显色剂 2,7 - 二氯荧光素,紫外灯下检点,将条带刮下后,用正己烷溶解,离心,取上清液进行甲酯化<sup>[5]</sup>,加入 14% 三氯化硼 - 乙醚/甲醇 1.0 ml,封闭试管后于 100 ℃ 水浴保温 5 min。冷却后加入 2 ml 正己烷和 1 ml 蒸馏水,振匀,于 3 000 r/min 离心 5 min,将上层相移入另一个干净试管内,用氮气吹干。加入 0.1 ml 正己烷,使管壁上脂肪酸甲酯溶解,用于气相色谱分析。

1.2.3 色谱条件 按照 ISO 15304 中的气相色谱法进行反式脂肪酸含量测定<sup>[6]</sup>,载气:氦气 0.7 ml/min,升温程序:起始温度 120 ℃,程序升温至 220 ℃,升温速率 2 ℃/min,保持 10 min。氢火焰离子检测器(FID):350 ℃。

### 2 结 果

2.1 对 4 种奶油的测定结果显示,以奶为原料加工生产的奶油样品中含有 n - 11 反式油酸,以植物油做为脂肪原料的奶油制品则不含反式脂肪酸(表 1)。

表1 油脂类食物样品中的反式脂肪酸测定结果

样品类别	样品编号	脂肪含量 (g/kg 食物)	n-11 反式油酸 (g/kg 脂肪)	n-11 反式油酸 (g/kg 食物)
纯奶油	1	9.95	0.276	0.276
淡奶油	2	1.80	0.044	0.008
	3	3.27	0.068	0.022
植物奶油	4	3.66	0.000	0.000

2.2 4种鲜牛奶中均含有n-11反式油酸。5种酸奶中检测出n-11反式油酸,1种酸奶饮料中脂肪含量很低,未检测出反式脂肪酸。2种奶酪中检测出n-11反式油酸。在20种抽检的奶粉和配方奶粉样品中,有14种含n-11反式油酸,6种配料为脱脂奶粉的样品不含n-11反式油酸(表2)。

表2 奶及奶制品类食物样品中反式脂肪酸测定结果

样品类别	样品编号	脂肪含量 (g/kg 食物)	n-11 反式油酸 (g/kg 脂肪)	n-11 反式油酸 (g/kg 食物)
纯鲜奶	1	0.41	0.297	0.012
	2	0.35	0.137	0.005
	3	0.32	0.086	0.003
	4	0.34	0.145	0.005
酸奶及 奶饮品	1	0.30	0.269	0.008
	2	0.26	0.189	0.005
	3	0.30	0.181	0.005
	4	0.26	0.096	0.002
	5	0.29	0.149	0.004
	6	0.02	0.000	0.000
奶酪	1	3.02	0.260	0.080
	2	2.73	0.280	0.076
奶粉及配 方代乳粉	1	1.93	0.160	0.031
	2	2.71	0.121	0.033
	3	1.88	0.073	0.014
	4	1.11	0.081	0.009
	5	2.49	0.676	0.168
	6	1.67	0.196	0.033
	7	1.41	0.000	0.000
	8	2.47	0.258	0.064
	9	1.59	0.084	0.013
	10	1.00	0.358	0.036
	11	2.13	0.074	0.016
	12	1.34	0.128	0.017
	13	2.00	0.133	0.027
	14	2.58	0.144	0.037
	15	2.74	0.000	0.000
	16	1.44	0.000	0.000
	17	2.08	0.000	0.000
	18	2.64	0.000	0.000
19	2.33	0.000	0.000	
20	2.49	0.000	0.000	

2.3 不同部位羊肉及其熟食制品的测定结果表明,多数样品中含有n-11反式油酸。不同部位牛肉以及熟食制品中反式脂肪酸的含量与羊肉基本相同,多数样品中含有n-11反式油酸(表3)。

表3 反刍动物肉及制品中反式脂肪酸测定结果

样品名称	脂肪含量 (g/kg 食物)	n-11 反式油酸 (g/kg 脂肪)	n-11 反式油酸 (g/kg 食物)
羊肉及其制品			
羊肉片	1.10	0.196	0.022
羊前腿	0.41	0.000	0.000
羊肝	0.80	0.078	0.015
烧羊肉	0.84	0.161	0.014
羊头肉	1.29	0.141	0.018
羊肚	0.36	0.209	0.008
牛肉及其制品			
酱牛肉	0.50	0.120	0.006
烧牛肉	0.48	0.134	0.007
牛肚	0.39	0.086	0.003
牛后腿	0.61	0.146	0.009
牛里脊	0.33	0.158	0.005
牛腩肋	1.51	0.010	0.001
牛前腿	0.40	0.007	0.001
牛肉丸子	1.33	0.000	0.000
牛腱	0.69	0.166	0.011

### 3 讨论

本研究结果表明,绝大多数奶制品和牛、羊肉类食品中含有n-11反式油酸,但不同品牌的奶制品,不同部位的牛、羊肉食品中的含量差异较大。丹麦学者Leth等报道了本国市场上牛、羊肉不同部位n-11反式油酸的含量,结果表明同一种样品,不同的采集时间,不同的生产厂商之间存在着较大差异<sup>[7]</sup>。这种情况给通过常用膳食调查方法来评估膳食中n-11反式油酸的摄入量造成了困难。因为一般的膳食调查中很难涉及到具体食物的品牌。因此,利用现有膳食调查资料和本次测定的食物样品中反式脂肪酸含量,评估膳食中n-11反式油酸摄入量会有较大的误差。如进行专项研究时,将膳食调查问卷有重点地细化,有些食物具体到品牌,就可能更加准确地评估反式脂肪酸摄入的种类和摄入量。

随着牛、羊肉及奶制品消费量的增加,n-11反式油酸的摄入量也会随之不断增加。由于含饱和脂肪酸较高,牛、羊肉及奶制品中脂肪对健康的作用一直是一个争论的问题。西方国家居民牛、羊肉及奶制品的消费量非常高,他们对其关注程度也较高。目前研究结果显示,与在植物油氢化过程中产生的n-9反式油酸不同,n-11反式油酸并不引起血脂代谢的紊乱,相反,其在体内可进一步代谢生成顺-9,反-11十八碳二烯酸(c9t11CLA),而许多研究显示这种共轭脂肪酸具有抗肿瘤作用<sup>[8,9]</sup>。

## 论著

## LC-MS/MS 测定牛奶中六种青霉素类抗生素残留

黄百芬<sup>1</sup> 任一平<sup>1</sup> 蔡增轩<sup>1</sup> 莫燕霞<sup>2</sup>

(1. 浙江省疾病预防控制中心, 浙江 杭州 310009; 2. 浙江工业大学, 浙江 杭州 310019)

**摘要:**目的 建立一种用 LC-MS/MS 快速测定牛奶中 6 种青霉素类抗生素残留的方法。方法 选择青霉素 G-D7 为内标, 样品经乙腈沉淀蛋白, SPE 柱净化、浓缩, 有效地去除杂质。经高效液相色谱 C<sub>18</sub> 柱分离, 选用含 0.1% 甲酸的水和乙腈作流动相, 在 26 min 内, 在线梯度洗脱将 6 种青霉素类抗生素得以分离。结果 方法检出限为青霉素 G 0.02 ng/ml、青霉素 V 0.06 ng/ml、苯唑西林 0.04 ng/ml、氯唑西林 0.11 ng/ml、奈夫西林 0.02 ng/ml、双氯唑西林 0.19 ng/ml, 在 0.2~2.0 ng/ml 线性范围内, 相关系数  $r$  为 0.991, 回收率大于 90%, 方法精密度的 RSD 为 4.87%。结论 该方法准确可靠, 重复性好, 灵敏度高。适用于牛奶中多组分 - 内酰胺类抗生素的确认和准确定量检测, 能满足各国对上述 - 内酰胺类抗生素的最低检出要求。

**关键词:** 乳制品; 青霉素类; 液相色谱-电喷雾串联质谱; 药物残留物

## Residue Analysis of Six Penicillins in Milk by LC-MS/MS

HUANG Bai-fen, REN Yi-ping, CAI Zeng-xuan, MO Yan-xia

(Zhejiang Provincial Center for Disease Prevention and Control, Zhejiang Hangzhou 310009, China)

**Abstract:** **Objective** To establish a method for the detection of 6 penicillins residues in milk. **Method** The extracts were separated and detected by liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS/MS). Mass spectral acquisition was done in the positive ion mode by multiple reaction monitoring (MRM). The sample was cleaned-up and concentrated by SPE in a HLB column. The chromatography was performed by reversed-phase HPLC in a C<sub>18</sub> column with MRM detection. The mobile phase was acetonitrile (0.1% formic acid) - water (0.1% formic acid). **Results** The correlation coefficient was 0.991 within the linear range 0.2~2.0 ng/ml. The average recovery was above 90%, with RSD = 4.87% ( $n = 6$ ). **Conclusion** The method is sensitive, specific and easy for detecting penicillins residues in milk.

**Key word:** LC-MS/MS; - Lactam residues, milk

目前关于反式脂肪酸对健康产生不利影响的报道已经很多。特别是丹麦关于限制高含量反式脂肪酸食物的法律已经实施, 这对国内学术界和相关管理部门有很大震动。但是反式脂肪酸类型有多种, 且对健康的影响也存在差异。学术界在这方面应为公众提供更多更准确的信息, 同时也使管理部门在制定有关食品法规时能够更加科学。

## 参考文献

- [1] GURR M I. Trans fatty acids: metabolic and nutritional significance [J]. Int, Dairy Fed Doc, 1983, 166: 5-17.
- [2] OVESEN L, LEITH T. Trans fatty acids: time for legislative action? [J]. Nutr Food Sci, 1995, 3: 16-19.
- [3] REPORT OF THE EXPERT PANEL ON TRANS FATTY ACIDS AND CORONARY HEART DISEASE. Trans Fatty Acids and Coronary
- Heart Disease Risk [J]. Am J Clin Nutr, 1995, 62: 655-708.
- [4] 沈治平, 王光亚, 范文洵, 等. 食物营养成分测定法 [M]. 第 3 版. 北京: 人民卫生出版社, 1990.
- [5] GB/T 17376—1998. 动植物油脂 脂肪酸甲酯制备 [S].
- [6] ISO(2002) 15304. Animal and vegetable fats and oils-determination of the content of trans fatty acid isomers of vegetable fats and oils - Gas chromatographic method [Z].
- [7] TLETH, L OVESEN, K HANSEN. Fatty acids composition of meat from ruminants, with special emphasis on trans fatty acids [J]. JAOCS, 1998, 75(8): 1001-1005.
- [8] CLEMENT I P. Review of the effects of trans fatty acids, oleic acid, n-3 polyunsaturated fatty acids, and conjugated linoleic acid on mammary carcinogenesis in animals [J]. Am Clin Nutr, 1997, 66 (Suppl): 1523s-1529s.
- [9] 陈炳卿, 薛英本, 杨艳梅, 等. 苯并芘诱导小鼠前胃癌模型的建立及共轭亚油酸对其预防作用 [J]. 中国药理学与毒理学杂志, 2002, 16(5): 354-357. [收稿日期: 2006-10-20]

中图分类号: R15; TS252.5; O623.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8456(2007)01-0028-04

作者简介: 黄百芬 女 主管技师