

青海欧拉羊肌肉脂肪酸组成的 气相色谱 - 质谱分析

皮立^{1,2,3}, 胡凤祖¹, 星玉秀^{1,2}, 邓黎^{1,2,3}, 周同永^{1,2,3}, 韩发^{1,3,*}

(1.中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810008; 2.中国科学院研究生院, 北京 100049;
3.中国科学院高原生物适应与进化重点实验室, 青海 西宁 810008)

摘要: 对青海欧拉羊肌肉脂肪酸进行分析, 并与高原型藏羊和小尾寒羊的肌肉脂肪酸组成进行比较。欧拉羊肌肉提取脂肪后进行甲酯化, 用气相色谱-质谱联用法测定脂肪酸组成。结果显示: 在欧拉羊肌肉中分离鉴定出 17 种脂肪酸, 其主要成分是棕榈酸(22.33%)、硬脂酸(25.91%)、油酸(39.32%)、亚油酸(1.87%), 其中饱和脂肪酸占 51.62%、单不饱和脂肪酸占 42.41%、多不饱和脂肪酸占 5.34%。欧拉羊不饱和脂肪酸含量与高原型藏羊比较, 无明显差别, 比小尾寒羊的含量要高。

关键词: 欧拉羊; 藏羊; 脂肪酸; 背最长肌; 气相色谱 - 质谱

GC-MS Analysis of Muscle Fatty Acid Composition of Oula Sheep Living in Qinghai Province

PI Li^{1,2,3}, HU Feng-zu¹, XING Yu-xiu^{1,2}, DENG Li^{1,2,3}, ZHOU Tong-yong^{1,2,3}, HAN Fa^{1,3,*}

(1. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
2. Graduate University, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Key Laboratory of Adaptation and Evolution of Plateau Biota, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: The fatty acid composition of *longissimus dorsi* in Oula sheep living in Qinghai province was analyzed by GC-MS after methyl esterification and compared with that of Tibetan sheep and Small Tail Han sheep. A total of 17 fatty acids were identified in the muscle of Oula sheep, mainly consisting of stearic acid (22.33%), palmitate acid (25.91%), oleic acid (39.32%) and linoenic acid (1.87%). Saturated, monounsaturated and polyunsaturated fatty acids accounted for 51.62%, 42.41% and 5.34% of the total fatty acids, respectively. Oula sheep showed no remarkable differences in unsaturated fatty acid content when compared with Tibetan sheep, but was higher than mall-tail Han sheep.

Key words: Oula sheep; Tibetan sheep; fatty acid; *longissimus dorsi*; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS225.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)06-0190-04

欧拉羊是主要分布于我国青海甘肃两省高海拔地区的藏系绵羊, 是藏羊中以产肉为主、肉皮毛兼用的地方优良品种。它的特点是体大肢高, 背腰较宽平, 后躯较丰满, 耐粗饲, 抗寒、抗病力强, 遗传性能稳定; 生长发育快, 育肥性能好, 繁殖成活率高, 屠宰率和净肉率高, 产肉性能优于其他类型藏羊。欧拉羊肉以其独特质量和品质, 出产于高海拔无污染地区而被世人所关注^[1-3]。

欧拉羊肉质的研究发现, 与高原型藏羊肉和青海半

细毛羊相比, 具有高能量、高蛋白质、高矿物质、低脂肪、低胆固醇的特点, 且氨基酸含量更为丰富, 特别是谷氨酸含量明显高于高原型藏羊肉和青海半细毛羊肉。欧拉羊肉营养丰富, 肉味鲜香膻味轻, 品质上乘^[4-5], 是老少皆宜的绿色保健食品。

青海欧拉羊肌肉脂肪酸的系统研究未见报道。对欧拉羊的脂肪酸研究很少, 张玉珍等^[6]进行了甘南藏羊与滩羊等肌肉脂肪酸含量对比分析, 其中欧拉羊只被作为研究对象之一, 没有进行单独研究。朱喜艳等^[7]对青海省各

收稿日期: 2011-03-25

作者简介: 皮立(1972—), 男, 助理研究员, 博士研究生, 主要从事特色生物资源开发研究。E-mail: pili@nwipb.ac.cn

* 通信作者: 韩发(1953—), 男, 研究员, 本科, 主要从事植物生理生态学与特色生物资源开发研究。

E-mail: hanfa@nwipb.ac.cn

区域藏羊肉脂肪酸含量的对比分析,也没有对欧拉羊进行单独研究。本研究在一些学者研究经验^[6-9]基础上,采用气质联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析方法对青海欧拉羊主产区的欧拉羊肌肉脂肪酸进行系统研究,以期对科学的认识欧拉羊羊肉的营养价值和更好的开发欧拉羊提供参考依据。

1 材料与方 法

1.1 材料、试剂与仪器

欧拉羊选自青海省海南藏族自治州泽库县和河南县优干宁镇,多松乡、柯生乡、赛尔龙乡、宁木特乡、托尔玛乡自然放牧条件下,发育正常、健康无病、年龄在2岁的阉割羊各3只,高原型藏羊样品3只购买自西宁市场。试验动物按常规方法屠宰后取各动物个体的背最长肌,铝箔密封,真空-20℃保存,以备分析。

氯仿、甲醇、石油醚(60~90℃)、乙醚、氢氧化钠、正己烷、三氯化硼等试剂均为分析纯。

7890A/5975C GC/MS型气相色谱-质谱联用仪 美国安捷伦公司。

1.2 方 法

1.2.1 脂肪酸的提取

用氯仿-甲醇提取法提取分析样品中的脂肪。称取约20g的羊肉样品,切成小片,匀浆。分析样品用氯仿-甲醇(1:1, V/V)混合液提取并蒸发回收,获得羊肉脂质样品。

1.2.2 脂肪的皂化、甲酯化

取欧拉羊脂肪约0.1g加入0.6mol/L的NaOH-甲醇溶液5mL,加热回流5min进行脂肪的皂化;再加入适量的BF₃-甲醇(1:4, V/V)溶液,回流2min,进行脂肪的甲酯化。然后,加入3mL正己烷,回流1min后,加入适量的饱和NaCl溶液,静置10min,再用移液管取出1mL上层的正己烷层于试管中,加入适量的无水硫酸钠脱水后,进行气相色谱分析。

1.2.3 GC-MS分析

1.2.3.1 气相色谱条件

色谱柱:中科安泰FFAP弹性石英毛细管柱(100m×0.25mm, 0.25μm);升温程序:初始温度120℃,起始温度保持时间2min,然后开始以4℃/min的速率升温至230℃,保持45min。气化温度250℃;进样量0.2μL;载气(He)流量1.5mL/min;分流比20:1;溶剂延迟6min。

1.2.3.2 质谱条件

电子轰击(EI)离子源;离子源温度230℃;四极杆温度150℃;倍增器电压1657V;电子能量70eV;发射电流34.6μA;接口温度280℃;质量扫描范围m/z 35~500。

1.2.3.3 定性和定量分析

定性分析:取经1.2.2节处理过的欧拉羊和高原型藏羊肌肉脂肪酸样品0.2μL,用气相色谱-质谱-计算机联用仪进行分析鉴定。通过G1701EA化学工作站数据处理系统,检索Nist 05谱图库,再结合相关文献进行人工谱图解析,确定样品各个化学成分。

定量分析:通过G1701EA化学工作站数据处理系统,按峰面积归一化法进行定量分析,分别求得各化学成分的相对含量。

2 结果与分析

根据优化实验条件,对青海欧拉羊肌肉中的脂肪酸进行测定,总离子流图见图1,测定结果见表1。

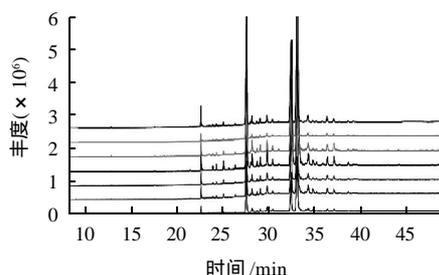


图1 欧拉羊肌肉脂肪酸GC-MS测定总离子流叠加图
Fig.1 Total ion chromatograms of fatty acids in Oula sheep

2.1 欧拉羊的脂肪酸组成测定

青海欧拉羊肌肉脂肪主要由17种脂肪酸组成,主要由棕榈酸(22.33%)、硬脂酸(25.91%)、油酸(39.32%)、亚油酸(1.87%)组成,占总脂肪比例的89.43%。其中饱和脂肪酸占51.62%,单不饱和脂肪酸占42.41%,多不饱和脂肪酸占5.34%。

2.1.1 欧拉羊的单不饱和脂肪酸

分析结果表明,欧拉羊肌肉的单不饱和脂肪酸含量在39.59%~47.95%,平均值为42.41%。构成欧拉羊肌肉脂肪的单不饱和脂肪酸主要是油酸,含量在36.68%~44.59%,平均值是39.32%。油酸是对人体有益的不饱和脂肪酸,油酸能选择性地降低人体血液中低密度胆固醇而不破坏高密度胆固醇,可有效预防心血管疾病的发生。人们熟知的橄榄油就是以含有高含量的油酸(约55%~80%)著称的。研究表明,单不饱和脂肪酸可以通过对血脂、内皮、凝血和纤溶系统、HGM-CoA还原酶及低密度脂蛋白氧化敏感性的调节,对血脂产生正向调节的作用,从而降低心血管疾病的发生率^[10]。欧拉羊肉中高的油酸含量,不但表明羊肉好的品质,也是构成欧拉羊肉风味的重要成分之一。

表1 欧拉羊肌肉脂肪酸的相对含量
Table 1 Fatty acid composition of *longissimus dorsi* in Oula sheep

脂肪酸	平均值	欧拉羊						
		优干宁镇	泽库县	多松乡	柯生乡	赛尔龙乡	宁木特乡	托页玛乡
癸酸	0.109 ± 27.56	0.109 ± 7.33	0.095 ± 4.75	0.091 ± 3.37	0.057 ± 9.64	0.128 ± 7.89	0.128 ± 8.59	0.160 ± 1.448
月桂酸	0.092 ± 34.20	0.059 ± 5.15	0.058 ± 6.02	0.090 ± 6.67	0.078 ± 5.87	0.081 ± 3.70	0.155 ± 5.65	0.122 ± 5.32
肉豆蔻酸	2.436 ± 19.97	2.306 ± 0.77	1.859 ± 3.01	2.258 ± 0.39	1.829 ± 3.05	2.572 ± 3.61	2.485 ± 6.01	3.355 ± 5.18
十四碳烯酸	0.309 ± 13.58	0.281 ± 1.53	0.325 ± 2.49	0.259 ± 4.06	0.335 ± 1.83	0.266 ± 4.22	0.346 ± 1.77	0.290 ± 2.76
十四碳二烯酸	0.355 ± 24.36	0.237 ± 1.93	0.309 ± 1.14	0.373 ± 3.42	0.451 ± 3.81	0.227 ± 2.45	0.433 ± 6.23	0.378 ± 4.00
十五烷酸	0.594 ± 20.36	0.380 ± 1.45	0.574 ± 1.26	0.567 ± 0.81	0.803 ± 2.98	0.515 ± 5.65	0.567 ± 5.25	0.657 ± 2.93
棕榈酸	22.33 ± 7.18	22.07 ± 2.97	20.96 ± 3.04	21.98 ± 1.64	20.06 ± 2.51	21.79 ± 3.39	21.78 ± 1.48	23.92 ± 2.67
棕榈油酸	1.471 ± 2.98	1.345 ± 7.90	1.043 ± 2.03	1.258 ± 1.07	1.300 ± 1.31	1.919 ± 3.00	1.226 ± 1.09	1.368 ± 1.22
十七烷酸	1.527 ± 8.92	1.565 ± 6.11	1.670 ± 1.01	1.573 ± 6.09	1.568 ± 6.82	1.558 ± 1.18	1.382 ± 6.87	1.416 ± 0.95
十七碳烯酸	0.653 ± 1.40	0.718 ± 2.24	0.597 ± 1.27	0.638 ± 7.78	0.575 ± 0.10	0.769 ± 5.18	0.655 ± 5.05	0.567 ± 8.17
硬脂酸	25.91 ± 1.05	24.74 ± 2.29	28.02 ± 3.06	25.60 ± 3.06	27.88 ± 1.96	19.15 ± 3.27	25.94 ± 2.06	25.64 ± 1.72
油酸	39.32 ± 6.56	40.10 ± 3.07	36.76 ± 2.02	39.39 ± 2.26	38.18 ± 0.87	44.59 ± 1.36	39.48 ± 3.19	36.68 ± 0.92
反式油酸	0.809 ± 4.75	1.424 ± 8.00	1.290 ± 7.99	0.844 ± 4.39	0.233 ± 7.55	0.406 ± 3.45	0.805 ± 2.61	0.750 ± 5.67
亚油酸	1.879 ± 23.28	1.583 ± 6.11	2.719 ± 6.67	1.705 ± 3.92	1.578 ± 4.02	1.384 ± 2.62	1.376 ± 6.98	1.687 ± 4.95
反式亚油酸	0.796 ± 12.31	0.733 ± 4.27	0.920 ± 4.96	0.739 ± 2.86	0.771 ± 4.34	0.644 ± 3.65	0.776 ± 7.57	0.887 ± 6.61
-亚麻酸	1.197 ± 1.49	1.326 ± 6.83	0.883 ± 6.68	1.300 ± 6.26	1.266 ± 4.35	1.061 ± 7.21	1.129 ± 3.01	1.058 ± 8.37
共轭亚油酸	1.176 ± 20.87	0.900 ± 9.40	1.434 ± 4.35	1.171 ± 3.15	1.303 ± 4.10	1.514 ± 7.49	1.290 ± 2.36	0.895 ± 3.10
饱和脂肪酸	51.62 ± 5.42	51.23 ± 0.51	52.16 ± 1.49	52.16 ± 1.35	52.28 ± 1.07	45.79 ± 2.34	52.44 ± 0.69	55.27 ± 1.60
单不饱和脂肪酸	42.41 ± 6.31	43.87 ± 2.93	40.01 ± 2.09	42.38 ± 1.85	40.62 ± 0.92	47.95 ± 1.14	42.51 ± 2.65	39.59 ± 1.08
多不饱和脂肪酸	5.347 ± 10.62	4.779 ± 0.17	6.265 ± 0.15	5.288 ± 0.12	5.370 ± 0.13	4.831 ± 0.02	5.099 ± 0.13	5.801 ± 0.11
6/ 3	1.570	1.194	3.079	1.311	1.246	1.304	1.219	1.594

2.1.2 欧拉羊的多不饱和脂肪酸

分析结果表明,欧拉羊肌肉油脂中含有的多不饱和脂肪酸含量在4.78%~6.26%,平均值在5.35%。欧拉羊肌肉脂肪中的多不饱和脂肪酸主要有亚油酸、-亚麻酸和共轭亚油酸(*trans* 10, *cis* 12)。亚油酸和亚麻酸都是人体必需的脂肪酸。亚油酸具有降血脂、软化血管、降血压、促进微循环的作用,可预防或减少心血管病的发病率。已经证明-亚麻酸具有降低血清总胆固醇、甘油三酯、低密度脂蛋白、极低密度脂蛋白以及升高血清高密度脂蛋白的作用。共轭亚油酸是一种具有提高免疫机能,同时减少炎症并发反应的天然物质。它有抗癌作用,能够抑制癌细胞的生长和促进癌细胞的凋亡;并且有抗动脉粥样硬化、保护心脑血管和减肥作用^[11-13]。油脂中6:3的合理比值是小于4:1。欧拉羊的6:3在1.19~3.08,平均值是1.57。在一个理想的范围,是适合食用的油脂。6:3的摄入比例失调会导致肥胖。所以6类脂肪酸摄入过多,对人体不利。

2.1.3 欧拉羊的饱和脂肪酸特点

由表1可知,欧拉羊肌肉脂肪中饱和脂肪酸含量在45.79%~55.27%范围,平均值51.62%。主要是由棕榈酸,硬脂酸和肉豆蔻酸组成。研究证明,动物脂肪有个共同点,饱和脂肪酸含量比植物油脂要高。对饱和脂肪酸的认识,人们多停留在它对人体的损害上,过

多的摄入饱和脂肪酸对人体心血管有害。也有研究表明,饱和脂肪酸不仅具有重要的生理作用,而且对某些疾病尤其是酒精性肝病有防治作用^[14]。

2.2 欧拉羊和其他羊肌肉脂肪酸成分的比较

青藏高原的主要绵羊品种有藏系羊和小尾寒羊,占羊总数的80%。藏羊又分为高原型,山谷型和欧拉型3种。从表2可知,欧拉羊,高原型藏羊和小尾寒羊肌肉的脂肪酸主要是由肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸构成。分别占欧拉羊、高原型藏羊和小尾寒羊肌肉总脂肪酸组成的89.43%、86.96%、76.58%,占到脂肪酸组成的大部分。

欧拉羊的不饱和脂肪酸与高原型藏羊比较,无明显差别,比小尾寒羊的含量要高。脂肪酸的组成与不同的品种和生存的环境有关,在相同的生活环境中的藏羊有相似的脂肪酸构成。欧拉羊肌肉脂肪酸中的单不饱和脂肪酸含量(41.83%)和高原型藏羊(40.77%)无明显差别,高于小尾寒羊(35.39%)。欧拉羊的单不饱和脂肪酸主要是由油酸(38.91%)组成。油酸高不但提高了羊肉的营养,也使得羊肉具有不同的风味。欧拉羊的多不饱和脂肪酸含量和高原型藏羊的差别不大,但是明显低于小尾寒羊。小尾寒羊含有较高的亚油酸(12.06%)。6/3脂肪酸比例欧拉羊的和高原型藏羊的差别不大,比小尾寒羊的要低。小尾寒羊的达到10.09,与它含有高的亚油酸有关。欧拉羊和高原型藏羊的6/3脂肪酸比例

更加合理。从表 2 还可看出,有抗癌作用的十五烷酸,欧拉羊和高原型藏羊的含量是小尾寒羊的一倍。有益的共轭亚油酸含量,也是欧拉羊的比高原型藏羊和小尾寒羊的高。通过欧拉羊与高原型藏羊和小尾寒羊肌肉脂肪酸组成的系统分析,为欧拉羊肉质的科学评价提供了理论依据。

表 2 欧拉羊、高原型藏羊和小尾寒羊的肌肉脂肪酸含量比较
Table 2 Comparison of fatty acid contents of *longissimus dorsi* among Oula sheep, Tibetan sheep and Small Tail Han sheep

脂肪酸	相对含量/%		
	欧拉羊	高原型藏羊	小尾寒羊
癸酸	0.109	0.102	0.235
月桂酸	0.092	0.090	0.230
肉豆蔻酸	2.436	2.827	1.840
十四碳烯酸	0.309	0.369	0.268
十四碳二烯酸	0.355	0.462	0.202
十五烷酸	0.594	0.684	0.321
棕榈酸	22.33	23.24	18.60
棕榈油酸	1.471	2.368	1.765
十七烷酸	1.527	1.482	0.814
十七碳烯酸	0.653	0.697	0.549
硬脂酸	25.91	23.81	14.54
油酸	39.32	38.00	29.53
反式油酸	0.809	0.719	3.275
亚油酸	1.879	2.196	12.06
反式亚油酸	0.736	0.487	—
-亚麻酸	1.197	1.356	1.196
共轭亚油酸	1.176	0.899	0.930
饱和脂肪酸	51.62	52.23	36.58
单不饱和脂肪酸	42.41	42.15	35.39
多不饱和脂肪酸	5.347	5.401	14.39
6/3	1.569	1.62	10.09

注:*.小尾寒羊的脂肪酸含量参考文献[15]; —.未检出。

3 讨 论

本实验柱选择 100m 的 FFAP 脂肪酸专用色谱柱 (100m × 0.25mm, 0.25 μm), 所以有更好的分离效果。能够更准确的分析一些反式脂肪酸和隐藏的化合物, 结合质谱仪能够更准确的鉴别多种脂肪酸。欧拉羊和高原

型藏羊的肌肉脂肪组成差别很小,但是与小尾寒羊的肌肉脂肪酸差别大,表明不同品种之间的差别。羊肉的脂肪酸组成,不但影响着羊肉的营养价值,也影响着羊肉的风味。构成羊肉风味的成分很复杂,但脂肪酸对于羊肉风味的作用是明显的。多年的研究人们认识到羊肉的膻味主要与硬脂酸和短链脂肪酸含量有关。当然硬脂酸含量会随着羊的年龄增加而提高。构成羊肉膻味的化学成分很多,还需要继续进行深入的研究。有学者认为羊肉致膻的主要化学成分为 C₆、C₈ 和 C₁₀ 低级脂肪酸,其中 C₁₀ 对羊肉膻味起主要作用^[16]。欧拉羊的癸酸含量是小尾寒羊的约一半,和高原型藏羊无明显区别。

参 考 文 献 :

- [1] 韩学平. 欧拉型藏羊体重与体尺指标的回归分析[J]. 中国畜牧兽医, 2009, 36(6): 199-201.
- [2] 阎明毅. 欧拉型藏羊种质特性与利用现状[J]. 青海畜牧兽医杂志, 2008, 38(3): 45.
- [3] 祁玉香, 余忠祥. 欧拉型藏羊[J]. 中国草食动物, 2006, 24(6): 62-65.
- [4] 毛学荣. 欧拉型藏羊的肉质分析[J]. 青海畜牧兽医杂志, 2005, 35(3): 3-4.
- [5] 余忠祥. 青海省河南县欧拉羊品种资源调查及研究报告[J]. 畜牧与饲料科学, 2009, 30(10): 120-123.
- [6] 张玉珍, 杨树猛, 郭淑珍, 等. 甘南藏羊与滩羊等肌肉脂肪酸含量对比分析[J]. 畜牧兽医杂志, 2009, 28(3): 23-25.
- [7] 朱喜艳. 青海省各区域藏羊肉脂肪酸含量的对比分析[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2010(6): 106-108.
- [8] 曹旭敏, 武田博. 青海藏羊肉与日本羊肉脂肪酸组成及脂肪酸含量的比较分析[J]. 青海畜牧兽医杂志, 2008, 38(6): 15-16.
- [9] 黄兰岚, 李婉娆, 钟利群, 等. 气相色谱-质谱联用法分析羊脂油的脂肪酸成分[J]. 时珍国医国药, 2009, 20(10): 2488-2489.
- [10] 王娜. 单不饱和脂肪酸对心血管疾病的作用机制[J]. 中国实用医药, 2010, 5(23): 256-257.
- [11] 刘佩, 沈生荣, 阮晖, 等. 共轭亚油酸的生理学功能及健康意义[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(6): 161-165.
- [12] 成亮, 刘成国, 刘婷婷, 等. 共轭亚油酸的生理功能及提其在乳制品中含量的途径[J]. 食品与机械, 2010, 26(2): 170-173.
- [13] 赵秀玲. 共轭亚油酸的功能性质及其应用前景[J]. 江苏调味副食品, 2009, 26(5): 39-43.
- [14] 王春晖, 卿笃信. 饱和脂肪酸对酒精性肝病的作用及机制[J]. 国际消化病杂志, 2010, 30(6): 346-348.
- [15] 钱文熙, 阎宏, 彭文栋, 等. 舍饲滩羊、小尾寒羊及滩羊 F1 代羔羊体内脂肪酸含量的研究[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2007(2): 44-47.
- [16] 张巧娥, 敖长金. 羊肉风味的研究进展[J]. 动物营养学报, 2006, 18(增刊 1): 367-371.