

基于脂质组学法对母乳、牛乳及羊乳脂质的差异分析

张宏达^{1,2}, 王立娜^{1,2}, 张宇^{1,2}, 李晓东^{1,2,*}, 冷友斌³, 巩燕妮⁴, 蒋士龙³

(1.东北农业大学食品学院, 黑龙江 哈尔滨 150030; 2.东北农业大学 乳品科学教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150030;
3.黑龙江飞鹤乳业有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150030; 4.黑龙江完达山林海液奶有限公司, 黑龙江 牡丹江 157100)

摘要: 基于超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱技术对母乳、牛乳及羊乳的全脂质组分进行定量分析。通过分析共检出17种磷脂酰胆碱(phosphatidylcholines, PC)、11种神经酰胺(ceramide, Cer)、15种鞘磷脂(sphingomyelin, SM)、3种己糖苷神经酰胺(hexosylceramides, HexCer)、32种甘油二酯(diglyceride, DG)和25种甘油三酯(triglyceride, TG)。母乳与牛乳有36种存在显著差异的脂质, 与羊乳有14种($P<0.05$)。结果表明, 母乳极性脂含量($1\,462.99\,\mu\text{g/mL}$)显著低于羊乳而高于牛乳($P<0.05$), 且母乳及牛乳遵循 $\text{SM}>\text{Cer}>\text{PC}>\text{HexCer}$ 分布, 羊乳则是 $\text{Cer}>\text{SM}>\text{HexCer}>\text{PC}$ 。母乳与牛乳间存在显著差异的极性脂质主要为SM, 其中SM(d14:0/20:0)和SM(d15:0/24:1)在母乳($15.90\,\mu\text{g/mL}$ 和 $16.55\,\mu\text{g/mL}$)中显著高于牛乳($P<0.05$), 而羊乳与母乳间除PC(26:0/0:0)外, 不存在其他显著差异的极性脂质。中性脂质方面, 母乳中性脂质量浓度($47\,749.40\,\mu\text{g/mL}$)显著高于牛乳及羊乳($P<0.05$)。母乳与牛羊乳间存在显著性差异的中性脂质主要为TG, 尤其母乳在TG(14:0/16:0/18:0)与TG(16:0/17:0/18:0)含量上显著低于牛羊乳($P<0.05$), 同时3种乳在TG(17:2/18:0/20:5)含量上均存在显著性差异($P<0.05$)。本研究不仅为婴幼儿配方奶粉的脂质研究提供理论依据, 同时筛选出的差异脂质可作为鉴别牛羊乳的脂质标记物。

关键词: 母乳; 牛乳; 羊乳; 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱; 脂质组学

Comparative Lipidomic Analysis of Human, Bovine and Caprine Milk

ZHANG Hongda^{1,2}, WANG Lina^{1,2}, ZHANG Yu^{1,2}, LI Xiaodong^{1,2,*}, LENG Youbin³, GONG Yanni⁴, JIANG Shilong³

(1. College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China;

2. Key Laboratory of Dairy Science, Ministry of Education, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China;

3. Heilongjiang Feihe Dairy Co. Ltd., Harbin 150030, China;

4. Heilongjiang Wandashan Linhai Liquid Milk Co. Ltd., Mudanjiang 157100, China)

Abstract: In this study, the total lipid components of human, bovine and caprine milk were quantitatively analyzed based on ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight-mass spectrum. A total of 17 phosphatidylcholines (PC), 11 ceramides (Cer), 15 sphingomyelins (SM), 3 hexosylceramides (HexCer), 32 diglycerides (DG) and 25 triglycerides (TG) were detected in all samples. There were 36 lipid components that significantly differed between human and bovine milk, and 14 lipid components were found to significantly differ between human and caprine milk ($P < 0.05$). The results showed that the polar lipid content of human milk ($1\,462.99\,\mu\text{g/mL}$) was significantly lower than that of caprine milk but higher than that of bovine milk ($P < 0.05$). In human and bovine milk, the contents of various polar lipids were ranked as: $\text{SM} > \text{Cer} > \text{PC} > \text{HexCer}$, while in the decreasing order for caprine milk was $\text{Cer} > \text{SM} > \text{HexCer} > \text{PC}$. SM was the main class of polar lipids that showed a significant difference between human and bovine milk. The contents of SM (d14:0/20:0) and SM (d15:0/24:1) (15.90 and $16.55\,\mu\text{g/mL}$, respectively) were significantly higher in human milk than in bovine milk ($P < 0.05$), while there was no significant difference between caprine milk and human milk except for PC (26:0/0:0). The

收稿日期: 2018-12-18

基金项目: 黑龙江应用技术与开发计划重大项目 (GA16B201-3)

第一作者简介: 张宏达 (1994—) (ORCID: 0000-0003-2266-699X), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品科学。

E-mail: pingdan1994@qq.com

*通信作者简介: 李晓东 (1968—) (ORCID: 0000-0003-2348-926X), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品科学。

E-mail: hrblxd@163.com

content of neutral lipids in human milk (47 749.40 $\mu\text{g/mL}$) was significantly higher than that in bovine and caprine milk ($P < 0.05$). The main neutral lipids that significantly differed between human milk and bovine and caprine milk were triglycerides. In particular, the contents of TG (14:0/16:0/18:0) and TG (16:0/17:0/18:0) in human milk were significantly lower than those in bovine and caprine milk ($P < 0.05$), and there were significant differences in the content of TG (17:2/18:0/20:5) among the three milks ($P < 0.05$). This study provides a theoretical basis for the study of lipids in infant formulas, and indicates that the identified differential lipid molecules can be used as a lipid marker for identification of bovine and caprine milk.

Keywords: human milk; bovine milk; caprine milk; ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight-mass spectrum; lipidomics

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181218-203

中图分类号: TS252.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2020) 04-0207-07

引文格式:

张宏达, 王立娜, 张宇, 等. 基于脂质组学对母乳、牛乳及羊乳脂质的差异分析[J]. 食品科学, 2020, 41(4): 207-213.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181218-203. <http://www.spkx.net.cn>

ZHANG Hongda, WANG Lina, ZHANG Yu, et al. Comparative lipidomic analysis of human, bovine and caprine milk[J].

Food Science, 2020, 41(4): 207-213. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181218-203.

<http://www.spkx.net.cn>

母乳中的脂质是婴儿最重要的营养物质来源之一, 其主要包括甘油三酯 (triglyceride, TG)、甘油二酯 (diglyceride, DG)、游离脂肪酸、胆固醇等中性脂质和甘油磷脂、鞘脂、糖脂等极性脂质^[1], 它们不仅在婴儿出生的前6个月中为婴儿提供其所需的40%~50%的能量^[2], 还是参与婴幼儿脑部、视力发育及器官快速生长和生物膜合成的重要营养成分^[3-5]。母乳作为婴儿出生前6个月中全部营养物质的来源, 可以满足婴幼儿生长发育的全部脂类需求, 但可能由于母亲身体健康状况等原因, 母乳喂养并不能完全实现。为使作为母乳替代品的婴幼儿配方奶粉达到与母乳尽可能相似的生理功能, 对母乳及其替代品原料的脂质组分进行完整分析具有重要意义。

脂质组学是一门对生物体系脂质进行全面系统分析的研究学科^[6], 利用先进仪器设备实现对给定基质中存在的脂质进行快速、高通量的分析鉴定是其重要研究内容之一。虽然脂质组学在生物学研究中的应用呈指数增长, 但其在乳脂质研究方面仍处于起步阶段^[7]。多年以来, 薄层色谱、气相色谱等基础分析手段都已经被用于研究乳脂质组成^[8-9], 而近期随着色谱与质谱、核磁共振谱联用等分析技术的发展, 为乳脂质组学的研究提供了更加多样且可靠的技术手段。迄今为止, 具有高分辨率和高通量特性的液相色谱-质谱联用法已经成为脂质组学分析中最常用的技术手段^[1]。Beccaria等^[10]开发了一种利用液相色谱-质谱联用技术高效检定乳中TG的方法, 并对母乳、牛乳及羊乳的TG组成进行了分析, 分别鉴定出了136、165种及141种TG。Kallio等^[11]利用超高效液相色谱-质谱联用法对中国和芬兰地区母乳中TG组分进行了分

析, 共检出了300余种TG结构; 何杨波等^[12]利用超高效液相色谱-串联三重四极杆飞行时间质谱法对中国东北地区母乳磷脂的组成进行了分析, 从母乳中检出磷脂共计60种。虽然目前对于母乳及其他乳的脂质成分测定的研究已经有所进展, 但大多数研究都是针对单一脂质种类进行的, 对母乳及其他乳类进行的全脂质研究十分稀少且方法陈旧^[13-14], 更鲜有从组学层面进行的全脂质组分研究。这使得目前关于母乳及一些作为母乳替代品的脂质组成研究非常分散, 难以形成描述母乳及其替代品脂质组成的完整体系。

本研究采用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱 (ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight-mass spectrum, UPLC-QTOF-MS) 联用技术, 对母乳、牛乳及羊乳的脂质组成进行表征, 并通过单变量统计分析手段分析3种乳中脂质组成差异, 以期丰富中国母乳数据库提供数据支撑, 为婴幼儿配方奶粉脂质母乳化及乳脂质组学的进一步发展提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

母乳采集自吉林省松原市的成熟健康母乳 ((30±1) d), 年龄20~25岁, 分娩健康足月儿, 母乳充足, 哺乳期间不吸烟、不饮酒, 孕期或哺乳期间无乳腺炎、感染性疾病、心血管疾病、代谢性疾病、精神系统疾病、癌症及其他恶性消耗性疾病, 最近2周没有使用过药物及催乳用西药, 并填写知情通知书; 牛乳及羊

乳采集自黑龙江省五常市。样品采集后分装在已编码的10 mL冻存管中,于-20℃冰箱中保存,直至使用。

1-十五烷基-2-油酰基(D_7)磷脂酰乙醇胺(1-pentadecanoyl-2-oleoyl(D_7)-sn-glycero-3-phosphoethanolamin, D_7 -PE)、1-油酰基(D_7)-2-羟基磷脂酰胆碱(1-oleoyl(D_7)-2-hydroxy-sn-glycero-3-phosphocholine, D_7 -LPC)、1,3-二十五烷基-2-油酰基(D_7)甘油三酯(1,3-dipentadecanoyl-2-oleoyl(D_7)-glycerol, D_7 -TG)标准品 美国Avanti公司; 甲醇、甲基叔丁基醚、乙腈(均为色谱纯) 德国CNW Technologies公司; 醋酸铵、氨水、二氯甲烷、异丙醇(均为色谱纯) 德国Merck公司。

1.2 仪器与设备

1290 UPLC仪 美国Agilent公司; Triple TOF 6600型高分辨质谱(配备Analyst TF 1.7控制软件) 美国AB Sciex公司; Heraeus Fresco17冷冻微量离心机 美国Thermo Fisher Scientific公司; 超声仪 深圳雷德邦电子有限公司; 超纯水系统 德国Merck Millipore公司。

1.3 方法

1.3.1 实验设计

分别取母乳、牛乳及羊乳乳样各6份,进行脂质提取;通过UPLC-QTOF-MS方法对3种乳中脂质种类及含量进行测定后,对3种乳中脂质组成进行差异分析。

1.3.2 样品处理

脂肪提取:取60 μ L样品,加入340 μ L H_2O ,加960 μ L 5:1(V/V)的甲基叔丁基醚-甲醇(含10 μ L 10 μ g/mL D_7 -PE(15:0/18:1),5 μ L 100 μ g/mL D_7 -LPC(18:1),11 μ L 100 μ g/mL D_7 -TG(15:0/18:1/15:0));涡旋振荡60 s,超声处理10 min;4℃、3 000 r/min离心15 min,取上清液500 μ L;重新加入500 μ L甲基叔丁基醚,重复提取2次,合并3次上清液,在旋转蒸发器下吹干;吹干后样品用100 μ L 1:1(V/V)的二氯甲烷/甲醇复溶;取60 μ L上清液于2 mL进样瓶,上机检测^[15]。

1.3.3 色谱条件

色谱柱:Phenomen Kinetex 1.7u C_{18} 100A Column(100 mm \times 2.1 mm);流动相A:10 mmol/L醋酸铵+40% H_2O +60%乙腈;流动相B:10 mmol/L醋酸铵+10%乙腈+90%异丙醇;流速300 μ L/min。洗脱条件:0~12 min,60% A;12~13.7 min,0% A;13.7~18 min,60% A;进样量2 μ L^[16]。

1.3.4 质谱条件

在控制软件控制下基于IDA功能进行一级、二级质谱数据采集。在每个数据采集循环中,采集强度最强且大于100的分子离子对应的二级质谱数据。轰击能量:35 eV,每50 ms采集15张二级谱图。电喷雾离子源参数设置为:雾化气压(GS1)60 Pa;辅助气压60 Pa;气帘气压30 Pa,温度550℃;喷雾电压5 500 V^[16]。

1.4 数据处理

使用ProteoWizard软件将原始质谱转化为mzXML格式。再使用XCMS软件进行保留时间校正、峰识别、峰提取、峰积分、峰对齐等工作。使用基于XCMS软件、R程序包及脂质二级数据库进行脂质鉴定及定量工作;使用SPSS 23.0和Simca 14.1软件对数据进行差异分析和单变量统计分析。

2 结果与分析

2.1 母乳、牛乳及羊乳脂质组成

图1为母乳、牛乳及羊乳基于UHPLC-QTOF-MS法在正离子模式下扫描得到的总离子流图谱,表1为在3种乳中鉴定出的脂质种类及含量。如表1所示,本研究从3种乳中均检出脂质103种,其中包括磷脂酰胆碱(phosphatidylcholines, PC)、鞘磷脂(sphingomyelin, SM)、神经酰胺(ceramide, Cer)及己糖苷神经酰胺(hexosylceramides, HexCer)4类极性脂质和TG、DG 2类中性脂质。但脂质中常见的其他3类极性脂质磷脂酰肌醇、磷脂酰乙醇胺和磷脂酰丝氨酸在本研究中未检测到。这可能是由这些极性脂质分子在离子化时所带电荷导致的^[17]。

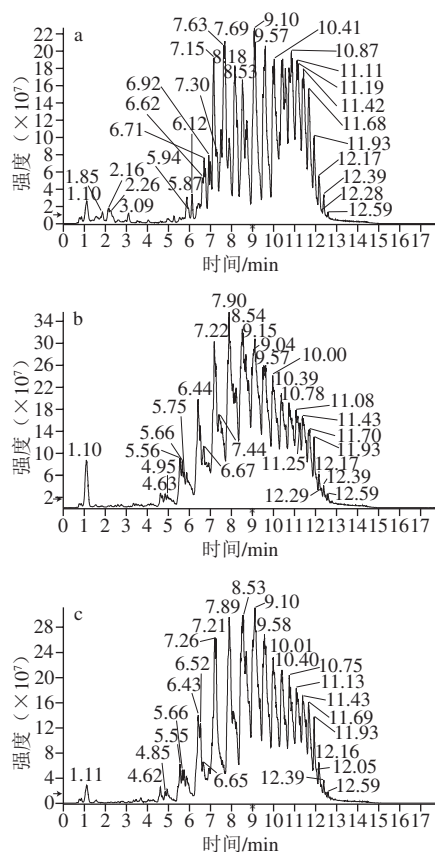


图1 母乳(a)、牛乳(b)及羊乳(c)总离子流图

Fig. 1 Total ion current (TIC) chromatograms of human (a), bovine (b) and caprine milk (c)

表1 母乳、牛乳及羊乳中脂质种类及含量 (n=6)
Table 1 Types and concentrations of lipids identified in human, bovine and caprine milk (n = 6)

| 脂质种类 | 保留时间/s | m/z | 质量浓度/($\mu\text{g/mL}$) | | |
|---------------------|-----------|-----------|---------------------------|-------------|--------------|
| | | | 母乳 | 牛乳 | 羊乳 |
| PC (14:0/0:0) | 47.909 | 468.303 3 | 0.002±0.001 | 0.01±0.01 | 0.01±0.002 |
| PC (16:0/0:0) | 87.822 | 496.336 2 | 0.35±0.09 | 0.59±0.13 | 0.69±0.22 |
| PC (17:1/0:0) | 79.188 | 508.331 6 | 0.002±0.001 | 0.004±0.001 | 0.02±0.02 |
| PC (17:0/0:0) | 99.633 5 | 510.349 7 | 0.01±0.01 | 0.03±0.02 | 0.07±0.07 |
| PC (18:2/0:0) | 75.351 | 520.334 7 | 0.33±0.11 | 0.07±0.02 | 0.46±0.09 |
| PC (18:0/0:0) | 123.986 | 524.365 8 | 0.21±0.08 | 0.27±0.14 | 0.19±0.2 |
| PC (22:4/0:0) | 86.544 | 572.361 6 | 0.003±0.002 | 0.01±0.01 | 0.03±0.04 |
| PC (26:0/0:0) | 364.656 | 636.490 8 | 0.07±0.002 | 0.21±0.02 | 0.21±0.04 |
| PC (P-16:0/2:0) | 90.968 | 522.350 3 | 4.63±1.11 | 0.39±0.07 | 21.33±2.88 |
| PC (P-16:0/3:0) | 104.357 | 536.361 6 | 0.11±0.25 | 0.01±0.001 | 0.18±0.04 |
| PC (P-20:0/9:0) | 300.586 | 676.534 7 | 6.67±1.12 | 0.86±0.15 | 18.01±3.22 |
| PC (P-16:0/18:4) | 409.429 | 738.537 1 | 1.25±0.23 | 0.09±0.04 | 4.77±0.7 |
| PC (P-16:0/18:2) | 409.789 | 742.566 8 | 6.35±1.12 | 0.41±0.12 | 9.76±2.12 |
| PC (P-18:0/18:2) | 353.038 5 | 770.608 4 | 0.53±0.07 | 0.08±0.04 | 2.15±0.22 |
| PC (P-20:0/16:0) | 567.801 5 | 774.649 | 5.49±1.01 | 0.34±0.04 | 7.95±1.22 |
| PC (P-20:0/18:0) | 605.420 5 | 802.669 8 | 14.82±2.22 | 1.13±0.35 | 27.33±3.12 |
| PC (P-20:0/20:0) | 617.1 | 830.698 3 | 21.76±3.58 | 0.92±0.14 | 12.49±2.11 |
| Cer (d18:1/10:0) | 256.929 | 454.421 6 | 0.77±0.11 | 0.03±0.01 | 3.28±0.96 |
| Cer (d18:1/14:0) | 366.462 | 510.483 | 8.07±1.02 | 0.56±0.11 | 19.29±3.21 |
| Cer (d16:1/18:1) | 374.528 | 536.497 8 | 3.99±0.55 | 0.17±0.11 | 5.96±0.99 |
| Cer (d18:1/16:0) | 415.059 | 538.512 8 | 63.26±4.12 | 3.32±0.76 | 293.76±20 |
| Cer (d18:1/20:0) | 498.87 | 594.573 7 | 35.45±3.33 | 1.13±0.23 | 24.02±3.2 |
| Cer (d16:1/24:1) | 501.251 5 | 620.591 9 | 21.72±2.01 | 0.48±0.12 | 13.14±2.16 |
| Cer (d18:1/22:0) | 533.448 5 | 622.602 7 | 85.62±8.12 | 2.37±0.35 | 56.93±6.11 |
| Cer (d18:1/24:1) | 532.145 | 648.619 9 | 72.66±5.69 | 0.49±0.11 | 48.72±5.12 |
| Cer (d18:1/24:0) | 563.469 | 650.637 3 | 99.8±10.66 | 1.84±0.15 | 88.12±12.33 |
| Cer (t14:0/2:0) | 93.394 5 | 304.255 8 | 12.11±1.55 | 0.09±0.02 | 1.5±0.31 |
| Cer (t18:0/2:0) | 111.217 | 360.31 | 19.53±2.65 | 1.98±0.44 | 71.18±11.21 |
| SM (d14:1/14:0) | 187.288 5 | 619.474 9 | 0.33±0.7 | 0.03±0.01 | 3.44±1.08 |
| SM (d14:0/16:0) | 297.568 | 649.513 6 | 4.48±1.22 | 0.03±0.01 | 0.31±0.07 |
| SM (d14:0/18:1) | 300.476 | 675.539 | 26.51±5.39 | 3.59±0.98 | 71.93±15.87 |
| SM (d14:0/18:0) | 323.624 5 | 677.552 6 | 1.77±0.46 | 1.47±0.45 | 5.63±1.14 |
| SM (d15:0/18:1) | 330.214 | 689.547 2 | 1.8±0.39 | 2.05±0.62 | 31.55±5.28 |
| SM (d14:0/20:0) | 379.924 | 705.582 7 | 15.9±3.11 | 3.75±1.13 | 48.32±6.79 |
| SM (d15:1/20:0) | 384.28 | 717.583 4 | 5.4±1.36 | 0.73±0.16 | 63.71±8.26 |
| SM (d15:0/24:1) | 484.159 5 | 773.644 8 | 16.55±4.95 | 4.76±0.67 | 74.59±9.47 |
| SM (d15:0/24:0) | 582.647 | 775.652 6 | 6.25±2.34 | 0.61±0.06 | 14.65±4.81 |
| SM (d14:1/26:1) | 467.296 | 785.646 6 | 44.98±6.82 | 1.61±0.19 | 40.48±9.33 |
| SM (d14:0/26:1) | 654.995 5 | 787.653 5 | 0.79±0.08 | 0.28±0.07 | 5.59±1.09 |
| SM (d15:0/26:1) | 585.331 | 801.672 1 | 10.24±2.14 | 0.69±0.08 | 18.94±5.21 |
| SM (d16:0/26:1) | 554.213 | 815.691 9 | 317.2±34.19 | 1.82±0.71 | 122.97±15.33 |
| SM (d17:0/26:1) | 564.826 5 | 829.704 4 | 5.65±1.26 | 0.58±0.07 | 36.19±7.65 |
| SM (d17:0/26:0) | 563.512 | 831.717 7 | 10.95±3.41 | 0.46±0.03 | 17.63±3.29 |
| HexCer (d18:1/14:0) | 311.848 5 | 672.529 3 | 0.66±0.09 | 0.16±0.08 | 3.31±0.66 |
| HexCer (d18:1/16:0) | 364.251 | 700.566 6 | 9.33±1.6 | 2.59±0.69 | 95.95±10.23 |
| HexCer (d17:0/24:1) | 505.983 | 798.672 7 | 12.58±2.12 | 2.31±0.34 | 76.25±9.15 |
| DG (10:0/8:0) | 147.004 | 390.319 5 | 0.87±0.07 | 1.59±0.54 | 13.59±3.26 |
| DG (10:0/10:0) | 186.161 | 418.350 5 | 5.2±0.55 | 0.73±0.37 | 24.01±5.39 |
| DG (12:0/9:0) | 138.228 | 432.362 6 | 0.04±0.01 | 0.01±0.01 | 0.15±0.03 |
| DG (13:0/10:0) | 270.759 | 460.395 7 | 0.65±0.13 | 0.36±0.14 | 8.05±1.96 |
| DG (12:0/12:0) | 299.296 | 474.411 5 | 204.53±22.1 | 7.16±2.11 | 123.95±8.46 |
| DG (17:0/8:0) | 326.631 | 488.426 4 | 3.58±0.88 | 0.88±0.16 | 11.4±2.69 |
| DG (8:0/18:4) | 199.875 | 494.379 5 | 0.49±0.06 | 0.11±0.02 | 3.51±1.15 |
| DG (18:2/8:0) | 263.678 | 498.411 5 | 13.19±1.23 | 0.84±0.13 | 28.24±3.22 |

续表1

| 脂质种类 | 保留时间/s | m/z | 质量浓度/($\mu\text{g/mL}$) | | |
|---------------------|-----------|-----------|---------------------------|-----------------|-----------------|
| | | | 母乳 | 牛乳 | 羊乳 |
| DG (16:1/10:0) | 209.383 5 | 500.421 4 | 0.25±0.05 | 0.08±0.02 | 1.93±0.39 |
| DG (18:1/8:0) | 307.573 | 500.427 1 | 35.65±3.22 | 6.15±1.26 | 167.96±19.36 |
| DG (16:0/10:0) | 353.641 | 502.442 3 | 1 443.93±122.36 | 28.88±3.68 | 366.34±20.87 |
| DG (17:1/10:0) | 402.868 | 514.448 9 | 107.66±7.62 | 3.67±0.76 | 28.56±3.99 |
| DG (17:0/10:0) | 377.941 | 516.456 6 | 16.73±2.33 | 3.04±0.96 | 19.52±4.26 |
| DG (8:0/20:5) | 208.298 | 520.394 3 | 1.04±0.09 | 0.05±0.01 | 2.12±0.52 |
| DG (18:2/10:0) | 317.913 | 526.442 5 | 514.58±36.12 | 3.74±0.89 | 72.59±10.87 |
| DG (18:1/10:0) | 255.588 | 528.455 6 | 0.07±0.01 | 0.03±0.01 | 1.03±0.19 |
| DG (14:0/14:0) | 402.868 | 530.473 6 | 1 443.93±217.38 | 56.84±10.36 | 297.77±22.35 |
| DG (18:1/11:0) | 446.61 | 542.479 3 | 72.67±6.98 | 5.7±1.31 | 32.51±2.23 |
| DG (18:1/12:0) | 407.646 | 556.488 1 | 2 983.19±249.88 | 49.42±6.33 | 274.36±46.59 |
| DG (16:0/16:0) | 486.558 | 586.533 8 | 1 603.71±172.98 | 96.29±10.26 | 921.84±105.47 |
| DG (18:3/17:2) | 430.258 | 618.507 5 | 509.93±32.11 | 0.44±0.08 | 8.85±1.22 |
| DG (18:2/18:2) | 430.256 | 634.534 6 | 18 552.24±687.39 | 8.82±2.33 | 152.58±14.29 |
| DG (18:1/18:1) | 495.744 | 638.563 1 | 10 527.58±433.28 | 83.83±8.69 | 2 038.58±126.97 |
| DG (18:0/18:0) | 554.911 | 642.589 2 | 286.42±18.33 | 4.96±0.56 | 91.49±7.11 |
| DG (20:5/20:3) | 99.269 | 682.537 2 | 1.23±0.16 | 0.03±0.01 | 0.95±0.09 |
| DG (20:2/20:2) | 514.953 5 | 690.595 5 | 18.18±2.36 | 0.07±0.02 | 1.59±0.17 |
| DG (19:0/22:6) | 158.507 | 700.602 7 | 0.85±0.16 | 0.01±0.001 | 0.07±0.01 |
| DG (20:2/22:6) | 111.287 | 710.584 4 | 1.81±0.43 | 0.01±0.01 | 0.17±0.03 |
| DG (21:0/22:6) | 462.266 | 728.630 2 | 15.91±2.88 | 10.86±3.88 | 127.09±15.38 |
| DG (22:6/22:1) | 462.266 | 740.626 7 | 4.38±0.93 | 2.57±0.77 | 37.79±7.78 |
| DG (22:2/24:4) | 501.602 5 | 770.677 4 | 4.52±1.28 | 0.81±0.15 | 14.53±3.96 |
| DG (22:6/25:0) | 534.903 | 784.691 9 | 30.1±5.13 | 8.56±2.41 | 170.36±11.84 |
| TG (12:0/12:0/16:1) | 658.142 | 710.617 2 | 0.26±0.07 | 4.3±0.84 | 3.18±0.96 |
| TG (12:0/12:0/16:0) | 677.677 | 712.632 9 | 0.33±0.06 | 2.91±0.65 | 2.09±0.65 |
| TG (12:0/14:0/16:1) | 577.779 | 738.643 6 | 175.46±16.32 | 272.61±27.15 | 212.9±17.57 |
| TG (14:0/16:1/14:0) | 725.62 | 766.678 5 | 1.96±0.37 | 7.8±1.03 | 4.72±1.26 |
| TG (12:0/18:1/16:1) | 658.698 | 792.693 9 | 14.11±3.66 | 56.08±5.78 | 46.65±4.48 |
| TG (14:0/16:0/16:1) | 587.765 5 | 794.713 2 | 19.38±4.79 | 63.12±8.03 | 52.34±6.28 |
| TG (14:0/16:0/16:0) | 610.091 | 796.727 6 | 14.25±3.54 | 86.5±11.96 | 62.48±6.67 |
| TG (14:0/16:1/18:1) | 724.632 5 | 820.724 5 | 2.07±0.37 | 4.22±0.72 | 1.69±0.37 |
| TG (14:0/16:0/18:0) | 664.024 | 824.750 7 | 84.73±8.22 | 306.29±27.38 | 195.97±28.05 |
| TG (16:0/16:1/18:3) | 631.839 | 844.730 2 | 833.97±92.39 | 745.12±35.12 | 330.71±18.46 |
| TG (16:0/16:1/18:1) | 648.721 5 | 848.750 5 | 109.92±9.28 | 197.24±18.88 | 110.21±7.07 |
| TG (16:0/17:0/18:1) | 748.393 | 864.786 3 | 1.86±0.41 | 13.93±3.97 | 6.03±1.19 |
| TG (16:0/17:0/18:0) | 708.305 | 866.802 7 | 78.37±5.37 | 571.14±45.32 | 339.91±23.81 |
| TG (16:1/18:1/18:2) | 634.636 | 872.750 6 | 182.83±13.78 | 64.37±6.24 | 41.52±5.05 |
| TG (16:0/18:1/18:2) | 670.080 5 | 874.775 2 | 2 193.754±131.62 | 1 586.53±273.05 | 1 144.75±47.89 |
| TG (16:0/18:0/18:1) | 701.201 | 878.802 4 | 2 193.09±168.52 | 3 263.08±355.75 | 2 107.85±203.45 |
| TG (17:1/18:2/18:3) | 654.449 5 | 882.745 1 | 3.11±0.58 | 5.01±1.42 | 2.63±0.66 |
| TG (17:1/18:1/18:2) | 659.824 | 886.774 7 | 149.62±12.62 | 80.76±9.72 | 83.81±9.22 |
| TG (16:0/17:0/20:1) | 646.605 | 892.813 2 | 7.67±2.82 | 20.91±4.66 | 11.41±2.07 |
| TG (18:2/18:2/18:3) | 617.448 5 | 894.745 3 | 704.08±59.48 | 156.13±13.81 | 49.64±8.34 |
| TG (18:1/18:2/18:2) | 654.475 | 898.774 7 | 1 643.52±121.28 | 747.5±48.24 | 597.32±75.52 |
| TG (18:0/18:1/18:2) | 688.131 | 902.803 7 | 889.63±635.41 | 945.13±68.08 | 851.21±98.16 |
| TG (17:2/18:0/20:5) | 560.585 | 908.782 5 | 1.92±0.49 | 10.17±1.55 | 3.27±0.31 |
| TG (18:1/18:1/20:3) | 659.624 | 926.795 8 | 35.94±5.04 | 19.57±3.03 | 17.54±2.78 |
| TG (18:0/18:1/21:0) | 784.09 | 948.876 4 | 2.46±0.66 | 5.95±0.85 | 4.99±0.61 |

2.2 母乳、牛乳及羊乳极性脂质差异分析

如图2所示，母乳含量最高极性脂质种类是SM（468.82 $\mu\text{g/mL}$ ），其次是Cer（422.98 $\mu\text{g/mL}$ ），而后则是PC（62.587 $\mu\text{g/mL}$ ）与HexCer（22.57 $\mu\text{g/mL}$ ），母乳中高含量的SM已经被一些研究证实，但关于母乳

中Cer的高含量研究很少^[18-19], Cer既是合成SM的前体也是SM的分解产物^[20], 二者在母乳中的高含量可能存在对应关系。在母乳不同的脂质类别中(表1), PC主要与饱和脂肪酸相连, 其中PC(P-20:0/18:0)、PC(P-20:0/20:0)是含量最高的PC种类, 共占母乳PC含量的58%, 这与Yao Yunping等^[19]的结论有所出入, 可能是由于含不饱和脂肪酸的PC在离子化时主要以阴离子形式存在导致的; 母乳中的主要Cer则是Cer(d18:1/22:0)、Cer(d18:1/24:1)和Cer(d18:1/24:0), 母乳总Cer约61%; 母乳中含量最高的SM种类为SM(d16:0/26:1), 质量浓度高达317.2 $\mu\text{g/mL}$, 占母乳总SM含量的67%, 其次为SM(d14:1/26:1), 含量为44.98 $\mu\text{g/mL}$; 此外, 本研究鉴定出的母乳中3种HexCer里, HexCer(d17:0/24:1)和HexCer(d18:1/16:0)是其中的主要HexCer种类。

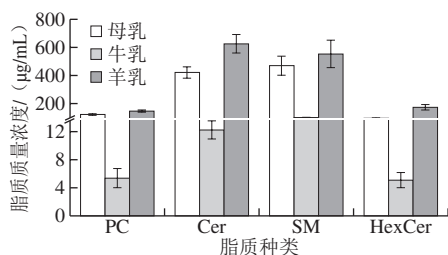


图2 母乳、牛乳及羊乳中各类极性脂质总质量浓度

Fig. 2 Total contents of different classes of polar lipids in human, bovine and caprine

与母乳相似的是, 牛乳极性脂质质量浓度同样遵循SM(22.46 $\mu\text{g/mL}$) > Cer(12.46 $\mu\text{g/mL}$) > PC(5.42 $\mu\text{g/mL}$) > HexCer(5.06 $\mu\text{g/mL}$) 的趋势。具体种类中, PC(P-20:0/18:0)、PC(P-20:0/20:0)及PC(P-20:0/9:0)是牛乳中主要的PC种类, 占牛乳中PC的54%; Cer(d18:1/16:0)及Cer(d18:1/22:0)则是牛乳中主要的Cer种类; 牛乳中主要SM种类为SM(d15:0/24:1)、SM(d14:0/20:0)及SM(d14:0/18:1), 共占牛乳中SM的54%; 牛乳中含量最高的HexCer种类则与母乳相同, 为HexCer(d17:0/24:1)和HexCer(d18:1/16:0)。

与母乳及牛乳不同, 在羊乳中Cer(625.91 $\mu\text{g/mL}$)是含量最高的极性脂质种类, 其次为SM(555.93 $\mu\text{g/mL}$)和HexCer(175.51 $\mu\text{g/mL}$), 而PC含量最低(105.65 $\mu\text{g/mL}$), 这一结果与Castro等^[21]的研究结果有所差异, 可能与羊品种及饲喂方式有关。羊乳中PC(P-20:0/18:0)、PC(P-16:0/2:0)及PC(P-20:0/9:0)3种PC的含量远高于其他种类PC, C_{20:0}、C_{16:0}及C_{18:0}是其含量最高的3种脂肪酸; Cer(d18:1/16:0)是羊乳中含量最高的Cer类型, 占其总Cer的47%; 羊乳中主要SM种类则为SM(d16:0/26:1)、SM(d15:0/24:1)

和SM(d14:0/18:1), 共占羊乳中SM的48%; 羊乳中HexCer种类同样以HexCer(d17:0/24:1)和HexCer(d18:1/16:0)为主, 占羊乳中HexCer的98%以上。

对比3种乳中极性脂质含量可以发现, 母乳中极性脂质含量低于羊乳, 而显著高于牛乳($P < 0.05$), 与其他研究中结论有所出入, 这与牛乳产地差异或饲料差异有关^[17-18]。另外, 母乳中SM连接的超长链脂肪酸比例远高于牛乳及羊乳。包含超长链脂肪酸的SM是构成脂肪球膜上脂筏结构的主要物质, 这种特殊结构构成了微生物、细菌、病毒的特定黏附位点, 是乳脂肪球膜的杀菌功能的重要来源^[22], 母乳中高含量的超长链脂肪酸SM可能意味着母乳脂肪球在抗菌功能上强于牛乳和羊乳。

对不同乳的极性脂质进行单变量统计分析, 筛选变量重要性投影(variable importance in the projection, VIP, 表示每个物质对差异所起的贡献值)大于1、 P 值小于0.05的脂质为2种乳间差异脂质, 结果见表2。发现牛乳与母乳间具有显著差异的极性脂质共有11种, 主要为SM类, 其中SM(d14:0/20:0)与SM(d15:0/24:1)2种在母乳中含量较高且差异最为显著。此外牛乳在3种HexCer上与母乳间都存在显著差异($VIP > 1$, $P < 0.05$), 而研究表明HexCer是生物体各种膜结构的重要组成部分, 在细胞表面发生的跨膜信号转导中起重要作用^[23], 这一作用与人体免疫应答、细胞发育、细胞识别及分化有着重要关联^[24], 因此, 在以牛乳为基料制备婴幼儿配方奶粉时, 对HexCer成分的调整可能会具有重要意义。羊乳与母乳间存在显著差异的极性脂质只有PC(26:0/0:0)一种, 而牛乳与羊乳在磷脂方面不存在显著差异种类。整体来看, 在极性脂质组成方面, 羊乳与母乳间差异较牛乳与母乳间更小, 更适合用于生产母乳替代品。

表2 母乳、牛乳及羊乳中具有显著差异的极性脂质种类

Table 2 Polar lipids that significantly differed among human, bovine and caprine milk

| 乳种类 | 脂质种类 | VIP | P 值 |
|-------|--------------------|------|-------|
| 牛乳与母乳 | PC(14:0/0:0) | 1.23 | 0.02 |
| | PC(16:0/0:0) | 1.05 | 0.02 |
| | PC(26:0/0:0) | 1.37 | 0 |
| | SM(d14:0/18:0) | 1.49 | 0 |
| | SM(d15:0/18:1) | 1.5 | 0 |
| | SM(d14:0/20:0) | 1.24 | 0.01 |
| | SM(d15:0/24:1) | 1.25 | 0 |
| | SM(d14:0/26:1) | 1.19 | 0.01 |
| | HexCer(d18:1/14:0) | 1.24 | 0 |
| | HexCer(d18:1/16:0) | 1.29 | 0 |
| | HexCer(d17:0/24:1) | 1.1 | 0.03 |
| 羊乳与母乳 | PC(26:0/0:0) | 1.39 | 0.01 |

2.3 母乳、牛乳及羊乳中性脂质差异分析

如图3所示, 母乳中DG含量与其他组分相比相对较高(38 405.11 $\mu\text{g/mL}$), 甚至高于母乳中TG含量

(9 344.29 $\mu\text{g/mL}$)，该结果与早期研究存在一定差异，本研究中所用方法检测到的DG种类远多于其他研究，而TG种类相对较少。这可能是导致结果存在差异的主要原因^[25-26]。由表1可知3种乳中中性脂质的具体组成情况，DG(18:2/18:2)是母乳中含量最高的DG种类，质量浓度高达18 552.24 $\mu\text{g/mL}$ ，占母乳中DG的48%；TG(16:0/18:1/18:2)、TG(16:0/18:0/18:1)、TG(18:1/18:2/18:2)则是母乳中主要的TG种类，共占母乳TG的65%。牛乳中，TG质量浓度(9 236.37 $\mu\text{g/mL}$)则远高于DG(386.54 $\mu\text{g/mL}$)，主要DG种类为DG(16:0/16:0)、DG(18:1/18:1)，二者共占牛乳中DG含量的46%，牛乳TG中则是TG(16:0/18:0/18:1)质量浓度最高(3 263.08 $\mu\text{g/mL}$)。羊乳DG质量浓度(5 043.48 $\mu\text{g/mL}$)则与TG相对接近(6 284.82 $\mu\text{g/mL}$)，其中DG(18:1/18:1)约占羊乳DG总量的40%，而TG(16:0/18:0/18:1)则约占羊乳TG含量的34%。通过对比可以看出，母乳中DG含量显著高于牛乳及羊乳($P<0.05$)，这可能是致使母乳喂养婴儿肥胖率相对较低的原因之一^[27-28]。

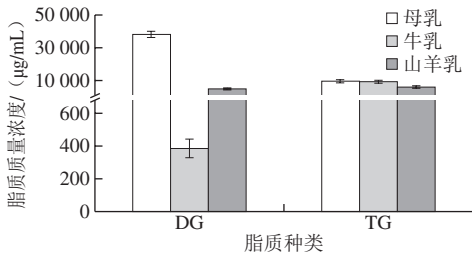


图3 母乳、牛乳及羊乳中中性脂质总质量浓度

Fig. 3 Total contents of different classes of neutral lipids in human, bovine and caprine milk

通过单变量统计分析，筛选3种乳中具有显著差异($VIP>1$, $P<0.05$)的中性脂质种类，结果见表3。其中牛乳与母乳间具有显著差异的脂质种类最多，包括12种DG和13种TG，而羊乳中与母乳具有显著差异的DG只有DG(20:2/20:2)，TG则有12种；牛乳与羊乳的中性脂质组成相对接近，仅有3种TG存在显著差异($VIP>1$, $P<0.05$)。可以看出，牛羊乳与母乳存在显著性差异的中性脂质主要为TG，且TG(17:2/18:0/20:5)在3种乳中都存在显著性差异($VIP>1$, $P<0.05$)。此外，牛乳和羊乳在TG(12:0/12:0/16:1)、TG(12:0/12:0/16:0)、TG(12:0/18:1/16:1)3种中链脂肪酸甘油三酯(medium chain triglycerides, MCT)上都与母乳存在显著差异($VIP>1$, $P<0.05$)。MCT较容易被人体吸收且对改善糖、脂、胆固醇代谢有一定积极作用^[29-30]，牛乳及羊乳在MCT上与母乳的差异可能会对婴幼儿生长发育具有潜在的影响。此外，母乳中含有亚油酸($C_{18:2}$)的DG和

TG含量显著高于牛乳和羊乳($P<0.05$)，这一趋势与母乳中亚油酸含量远高于牛乳及羊乳的趋势相似^[31]。而亚油酸在婴儿视力、智力发育、预防过敏等方面具有重要作用^[32]，牛乳与羊乳在亚油酸上与母乳的巨大差异是十分值得注意的。

表3 母乳、牛乳及羊乳中具有显著差异的中性脂质种类
Table 3 Neutral lipids that significantly differed among human, bovine and caprine milk

| 乳种类 | 脂质种类 | VIP | P值 |
|-------|--------------------|------|------|
| 母乳与母乳 | DG(10:0/8:0) | 1.52 | 0 |
| | DG(13:0/10:0) | 1.43 | 0 |
| | DG(17:0/8:0) | 1.28 | 0 |
| | DG(8:0/18:4) | 1.14 | 0 |
| | DG(16:1/10:0) | 1.27 | 0 |
| | DG(18:2/10:0) | 1.49 | 0.05 |
| | DG(18:1/10:0) | 1.31 | 0 |
| | DG(20:2/20:2) | 1.5 | 0.02 |
| | DG(21:0/22:6) | 1.42 | 0 |
| | DG(22:6/22:1) | 1.38 | 0 |
| | DG(22:2/24:4) | 1.09 | 0.03 |
| | DG(22:6/25:0) | 1.26 | 0 |
| 牛乳与母乳 | TG(12:0/12:0/16:1) | 1.51 | 0 |
| | TG(12:0/12:0/16:0) | 1.45 | 0 |
| | TG(14:0/16:1/14:0) | 1.22 | 0 |
| | TG(12:0/18:1/16:1) | 1.16 | 0.01 |
| | TG(14:0/16:0/16:1) | 1.3 | 0 |
| | TG(14:0/16:0/16:0) | 1.43 | 0 |
| | TG(14:0/16:1/18:1) | 1.06 | 0 |
| | TG(14:0/16:0/18:0) | 1.27 | 0 |
| | TG(16:0/16:1/18:1) | 1.05 | 0 |
| | TG(16:0/17:0/18:0) | 1.38 | 0 |
| | TG(16:0/17:0/20:1) | 1.17 | 0 |
| | TG(17:2/18:0/20:5) | 1.32 | 0 |
| 羊乳与母乳 | TG(18:0/18:1/21:0) | 1.13 | 0 |
| | DG(20:2/20:2) | 1.23 | 0.03 |
| | TG(12:0/12:0/16:1) | 1.61 | 0 |
| | TG(12:0/12:0/16:0) | 1.52 | 0.01 |
| | TG(14:0/16:1/14:0) | 1.23 | 0.01 |
| | TG(12:0/18:1/16:1) | 1.25 | 0.05 |
| | TG(14:0/16:0/16:1) | 1.3 | 0 |
| | TG(14:0/16:0/16:0) | 1.44 | 0.02 |
| | TG(14:0/16:0/18:0) | 1.24 | 0.01 |
| | TG(16:0/17:0/18:1) | 1.3 | 0.01 |
| | TG(16:0/17:0/18:0) | 1.32 | 0.01 |
| | TG(16:0/17:0/20:1) | 1.05 | 0.02 |
| 牛乳与羊乳 | TG(18:2/18:2/18:3) | 1.02 | 0.04 |
| | TG(17:2/18:0/20:5) | 1.14 | 0.03 |
| | TG(14:0/16:1/18:1) | 1.41 | 0 |
| 牛乳与羊乳 | TG(16:0/16:1/18:3) | 1.29 | 0.01 |
| | TG(17:2/18:0/20:5) | 1.69 | 0 |

3 结论

通过母乳、牛乳及羊乳脂质组成的全面定性定量分析发现，牛乳与母乳间具有显著性差异的脂质种类

多达36种,主要集中在TG、DG和SM;而羊乳与母乳间具有显著差异的脂质种类相对较少,为14种,主要集中在TG。母乳中的主要极性脂质为SM,且SM(d14:0/20:0)与SM(d15:0/24:1)含量显著高于牛乳,而与羊乳无显著差异;此外牛乳HexCer与母乳存在显著差异,对婴儿免疫应答及发育具有潜在影响;中性脂质方面,母乳中DG含量显著高于牛羊乳($P<0.05$),这种差异对减少婴儿肥胖的发生有一定作用。从脂质组成角度来看,羊乳与母乳间的差异比牛乳与母乳更小。本研究揭示了母乳、牛乳和羊乳脂质组成和差异情况,丰富了我国母乳研究数据,并为婴幼儿配方奶粉中脂质的优化和调整提供了更多参考依据。

参考文献:

- [1] LIU Z, ROCHFORD S, COCKS B. Milk lipidomics: what we know and what we don't[J]. *Progress in Lipid Research*, 2018, 71: 70-85. DOI:10.1016/j.plipres.2018.06.002.
- [2] MAZZOCCHI A, D'ORIA V, COSMI V D, et al. The role of lipids in human milk and infant formulae[J]. *Nutrients*, 2018, 10(5): 567. DOI:10.3390/nu10050567.
- [3] GURNIDA D A, ROWAN A M, IDJRADINATA P, et al. Association of complex lipids containing gangliosides with cognitive development of 6-month-old infants[J]. *Early Human Development*, 2012, 88(8): 595-601. DOI:10.1016/j.earlhumdev.2012.01.003.
- [4] LAURITZEN L, BRAMBILLA P, MAZZOCCHI A, et al. DHA effects in brain development and function[J]. *Nutrients*, 2016, 8(1): 6. DOI:10.3390/nu8010006.
- [5] CLAUMARCHIRANT L, CILLA A, MATENCIO E, et al. Addition of milk fat globule membrane as an ingredient of infant formulas for resembling the polar lipids of human milk[J]. *International Dairy Journal*, 2016, 61: 228-238. DOI:10.1016/j.idairyj.2016.06.005.
- [6] HAN X, CHENG H. Characterization and direct quantitation of cerebroside molecular species from lipid extracts by shotgun lipidomics[J]. *Journal of Lipid Research*, 2005, 46(1): 163. DOI:10.1194/jlr.D400022-JLR200.
- [7] GEORGE A D, GAY M C L, TRENGOVE R D, et al. Human milk lipidomics: current techniques and methodologies[J]. *Nutrients*, 2018, 10(9): 1169. DOI:10.3390/nu10091169.
- [8] 钱浩, 赵雷, 陆东林, 等. 马乳粉中涉婴儿配方食品脂肪酸测定分析[J]. *新疆畜牧业*, 2016(6): 15-17. DOI:10.16795/j.cnki.xjxmy.2016.06.004.
- [9] LI M, YANG L, BAI Y, et al. Analytical methods in lipidomics and their applications[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(1): 161-175. DOI:10.1021/ac403554h.
- [10] BECCARIA M, SULLINI G, CACCIOLA F, et al. High performance characterization of triacylglycerols in milk and milk-related samples by liquid chromatography and mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1360: 172-187. DOI:10.1016/j.chroma.2014.07.073.
- [11] KALLIO H, NYLUND M, BOSTRÖM P, et al. Triacylglycerol regioisomers in human milk resolved with an algorithmic novel electrospray ionization tandem mass spectrometry method[J]. *Food Chemistry*, 2017, 233: 351-360. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.04.122.
- [12] 何扬波, 龙明秀, 刘宁, 等. UPLC-Triple-TOF-MS/MS法分析中国东北地区母乳磷脂的组成[J]. *现代食品科技*, 2017(7): 270-279. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.7.038.
- [13] JENSEN R G. The composition of bovine milk lipids: January 1995 to December 2000[J]. *Journal of Dairy Science*, 2002, 85(2): 295-350. DOI:10.3168/jds.s0022-0302(02)74079-4.
- [14] FOX P F, MCSWEENEY P L H. *Advanced dairy chemistry. Volume 2: lipids*[M]. US: Springer, 2006: 43-92.
- [15] DUNN W B, BROADHURST D, BEGLEY P, et al. Procedures for large-scale metabolic profiling of serum and plasma using gas chromatography and liquid chromatography coupled to mass spectrometry[J]. *Nature Protocols*, 2011, 6: 1060-1083. DOI:10.1038/nprot.2011.335.
- [16] WILSON I D, GIKA H, THEODORIDIS G, et al. Global metabolic profiling procedures for urine using UPLC-MS[J]. *Nature Protocol*, 2010, 5(6): 1005-1018.
- [17] 程恩. 乳脂体制备方法及牛乳极性脂质理化性质的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012: 9-12.
- [18] GIUFFRIDA F, CRUZ-HERNANDEZ C, FLÜCK B, et al. Quantification of phospholipids classes in human milk[J]. *Lipids*, 2013, 48(10): 1051-1058. DOI:10.1007/s11745-013-3825-z.
- [19] YAO Y P, ZHAO G, XIANG J, et al. Lipid composition and structural characteristics of bovine, caprine and human milk fat globules[J]. *International Dairy Journal*, 2016, 56: 64-73. DOI:10.1016/j.idairyj.2015.12.013.
- [20] KAMIL B, ANNA F, ANNA S, et al. Regulation of sphingomyelin metabolism[J]. *Pharmacological Reports*, 2016, 68(3): 570-581. DOI:10.1016/j.pharep.2015.12.008.
- [21] CASTRO-GÓMEZ M P, RODRIGUEZ-ALCALÁ L M, CALVO M V, et al. Total milk fat extraction and quantification of polar and neutral lipids of cow, caprine, and ewe milk by using a pressurized liquid system and chromatographic techniques[J]. *Journal of Dairy Science*, 2014, 97(11): 6719-6728. DOI:10.3168/jds.2014-8128.
- [22] BOURLIEU C, CHEILLAN D, BLOT M, et al. Polar lipid composition of bioactive dairy co-products buttermilk and butterserum: emphasis on sphingolipid and ceramide isoforms[J]. *Food Chemistry*, 2017, 240: 67-74. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.07.091.
- [23] CALVANO C D, GLACIALE M, PALMISANO F, et al. Glycosphingolipidomics of donkey milk by hydrophilic interaction liquid chromatography coupled to electrospray ionization and multistage mass spectrometry[J]. *Electrophoresis*, 2018, 39(13): 1634-1644. DOI:10.1002/elps.201700475.
- [24] 王艳萍, 王征, 朱健, 等. 鞘糖脂研究进展[J]. *生命科学*, 2011, 23(6): 583-591.
- [25] ZHOU Q, GAO B, ZHANG X, et al. Chemical profiling of triacylglycerols and diacylglycerols in cow milk fat by ultra-performance convergence chromatography combined with a quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2014, 143(1): 199-204. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.07.114.
- [26] ZHOU X. Lipidomics profiling of caprine milk, soymilk and bovine milk by UPLC-Q-exactive orbitrap mass spectrometry[J]. *China Feed*, 2017, 224: 302-309. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.12.083.
- [27] 李熠阳, 王远亮. 甘油二酯的功能及安全性评价研究进展[J]. *食品与机械*, 2012, 28(3): 255-257. DOI:10.3969/j.issn.1003-5788.2012.03.069.
- [28] 于长征. 母乳喂养预防儿童肥胖的观察分析[J]. *医药前沿*, 2014(30): 295-296. DOI:10.3969/j.issn.2095-1752.2014.30.288.
- [29] ST-ONGE M P, ROSS R, PARSONS W D, et al. Medium-chain triglycerides increase energy expenditure and decrease adiposity in overweight men[J]. *Obesity*, 2012, 11(3): 395-402. DOI:10.1038/oby.2003.53.
- [30] 张星池, 韩培涛, 李晓莉, 等. 中链甘油三酯的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(23): 220-224. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2017.23.042.
- [31] 杨帆, 吴娟, 郑颖. 人乳、牛乳和配方奶粉中脂肪酸组成随泌乳期及婴幼儿不同阶段的变化[J]. *卫生研究*, 2017(4): 579-584.
- [32] 婴儿配方奶粉中亚油酸和 α -亚麻酸添加量的研究进展[J]. *粮食与油脂*, 2015(6): 12-15. DOI:10.3969/j.issn.1008-9578.2015.06.004.