

# 固相微萃取技术(SPME) 分析羊奶中挥发性化合物

何胜华, 杨鑫, 李海梅, 马莹\*

(哈尔滨工业大学食品科学与工程学院, 黑龙江哈尔滨 150090)

**摘要:** 采用固相微萃取技术(SPME)提取羊奶中的挥发性化合物,经气相色谱质谱联用仪进行测定分析,实验结果表明,羊奶中挥发性化合物共检测到42种,主要成分为挥发性脂肪酸,酯类、醇和酮类,还含有一些其他挥发性化合物。其中挥发性脂肪酸有10种,主要由短链脂肪酸和中等长度碳链脂肪酸组成。酯类物质有16种,主要包括邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、14-甲基-十五酸甲酯和己二酸二(2-乙基)乙酯等。另外挥发性醇类和酮类物质共7种,其它挥发性化合物9种。

**关键词:** 固相微萃取技术,羊奶,挥发性化合物

## Analysis of volatile compounds from goat milk by solid-phase microextraction

HE Sheng-hua, YANG Xin, LI Hai-mei, MA Ying\*

(School of Food Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** The aim of this article was to use solid-phase microextraction to extract volatile compounds from goat milk, these volatile compounds were analyzed by gas chromatograph combination with mass spectrophotometer (GC-MS). The results of experiment showed that a total 42 volatile compounds were identified from the sample extracts, they mainly contained volatile fatty acids, esters, alcohols, ketones and other volatile compounds. 10 volatile fatty acids were found in these volatile compounds, composed by short chain fatty acids and medium chain fatty acids. 16 esters mainly included Diethyl Phthalate, Dibutyl phthalate, Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester and Hexanedioic acid, bis [2-ethylhexyl] ester. Otherwise, alcohols and ketones were added up to 7 and other volatile compounds were 9.

**Key words:** solid-phase microextraction; goat milk; volatile compound

中图分类号: TS252.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2009)12-0133-03

羊奶具有较高的营养价值,被称为“乳中之王”,富含蛋白质、脂肪、乳糖、矿物质及多种维生素,其中酪蛋白与乳清蛋白比例接近人乳,是世界上公认的最接近人乳的乳品,在西方国家已把羊乳作为疗效食品<sup>[1]</sup>。但羊奶中低级挥发性脂肪酸含量较高,特别是C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>脂肪酸含量高,易使羊奶产生膻味<sup>[2]</sup>。然而,在我国大部分地区由于羊乳的特殊风味不被消费者所接受,限制了羊乳制品的开发。固相微萃取技术是近年来发展起来的新型样品预处理技术,具有无溶剂污染、操作便捷及灵敏度高等优点,已成功用于环境、体液、食品和植物等挥发性及半挥发性物质的分析<sup>[3]</sup>。本文通过采用该技术来分析羊奶中的挥发性化合物,探讨与羊奶膻味有关的挥发性化合物,为以后寻找合理的脱膻技术提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

新鲜山羊奶。

气相色谱-质谱仪 惠普 5890 型气相色谱仪 (Hewlett-Packard, Palo Alto, California, USA); 计算机工作站 (GC Workstation) HP3398A GChemStation; FID 检测器 质谱选择性检测器; 固相微萃取装置 (SPME) Supelco, Bellafonte, PA, USA; 100 $\mu$ m 聚二甲基硅氧烷 (PDMS)。

### 1.2 实验方法

1.2.1 色谱操作条件 色谱柱: DBWax 毛细管柱 (60m  $\times$  0.32mm  $\times$  1 $\mu$ m film thickness, J & W Scientific, Folsom, CA, USA); 色谱操作条件如下: 载气为氦气, 流速 1.0mL/min, 分流比 1:1, 进样口温度为 240 $^{\circ}$ C, 初始温度为 100 $^{\circ}$ C; 程序升温: 45 $^{\circ}$ C 保持 12.5min, 4 $^{\circ}$ C/min 升至 114 $^{\circ}$ C, 7 $^{\circ}$ C/min 升至 143 $^{\circ}$ C, 15 $^{\circ}$ C/min 升至 240 $^{\circ}$ C 并保持 4min, 总分析时间为 51min, 质谱扫描方式 2.6scans<sup>-1</sup>, 电离方式 EI, 电子能量 70eV, 接口温度 230 $^{\circ}$ C, 离子源温度 150 $^{\circ}$ C<sup>[4]</sup>。

1.2.2 固相微萃取 (SPME) 技术萃取挥发性化合物 萃取前先将 100 $\mu$ m PDMS 萃取头 (美国 Supelco 公

收稿日期: 2009-02-23 \* 通讯联系人

作者简介: 何胜华 (1974-), 男, 在职博士, 讲师, 研究方向: 乳品科学。

司)在气相色谱进样口老化 2h,老化温度 250℃。准确量取 10mL 山羊奶于 20mL 具塞玻璃瓶中,加入 1g NaCl 并密封玻璃瓶,反复振摇以获得均匀的混合液,此混合液在 45℃ 预热 15min,将固相微萃取手动萃取头插入样品瓶顶空部分,萃取头距离液面 5mm,于 45℃ 平衡吸附 30min,整个吸附结束后,将固相微萃取(SPME)头从玻璃瓶中移出,并迅速插入气相色谱进样口,于 250℃ 解吸 3min 后,拔出固相微萃取(SPME)头,进行 GC-MS 检测分析<sup>[5]</sup>。

1.2.3 挥发性化合物分析 各组分质谱鉴定是根据 HP 化学工作站软件,对照 NIST62 库所提供的质谱资料进行检索定性,确定挥发性化合物成分,在色谱图上剔除峰面积小的挥发性化合物,对剩下的挥发性化合物峰面积求和,利用峰面积归一化法求得各组分相对百分含量。

## 2 结果与分析

采用固相微萃取与气质联用技术相结合,经 NIST 质谱库检索,结合保留时间及相关文献,从羊奶中共检测到 42 种主要挥发性化合物(图 1),从表 1 可以看出,挥发性脂肪酸有 10 种,主要是由短链和中链脂肪酸组成,其中短链脂肪酸分别为:庚酸、辛酸、壬酸和癸酸。它们含量虽然不高,但却是羊奶形成膻味的主要物质<sup>[6]</sup>。中链脂肪酸分别为:十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、14-十五碳烯酸和十六烷酸。酯类物质占 16 种,有些酯类物质是与羊奶特殊香味有关,具有令人愉快的芳香气味<sup>[7]</sup>,如 14-甲

基-十五酸甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯和苯甲酸苄酯等。另外,还有少量挥发性醇类和酮类物质共 7 种,其它挥发性化合物 9 种。这些挥发性化合物中,相对含量较高的为十四烷酸、十五烷酸、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、十二烷酸、己二酸二(2-乙基)乙酯、(顺式)7-烯十五醇、14-十五碳烯酸。

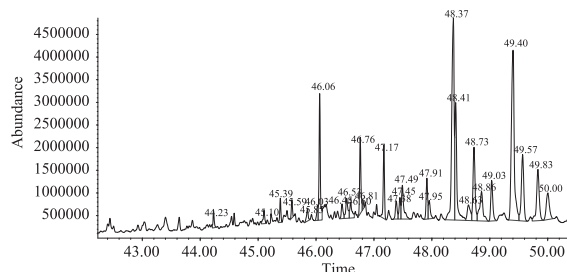


图 1 羊奶挥发性化合物的总离子流图

## 3 结论

综合气相色谱-质谱的分析结果,从羊奶中共检测到 42 种挥发性化合物,主要为挥发性脂肪酸、酯、醇、酮类和一些其他挥发性化合物。其中挥发性脂肪酸有 10 种,主要由短链脂肪酸和中等长度碳链脂肪酸组成,短链脂肪酸是形成羊奶膻味的主要物质。酯类物质有 16 种,主要包括邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、14-甲基-十五酸甲酯和己二酸二(2-乙基)乙酯等,它们有些赋予了羊奶特殊的香味。另外挥发性醇类和酮类物质共 7 种,还有少量的其

表 1 羊奶中的挥发性化合物组成分析

| 序号     | 保留时间<br>(min) | 挥发性化合物                | 峰面积       | 相对含量<br>(%) |
|--------|---------------|-----------------------|-----------|-------------|
| 挥发性脂肪酸 |               |                       |           |             |
| 1      | 40.49         | 庚酸                    | 9024795   | 0.841       |
| 2      | 43.636        | 辛酸                    | 6935486   | 0.646       |
| 3      | 44.589        | 壬酸                    | 6727210   | 0.627       |
| 4      | 45.387        | 正癸酸                   | 8722906   | 0.813       |
| 5      | 46.762        | 十二烷酸                  | 39826599  | 3.714       |
| 6      | 47.488        | 十三烷酸                  | 23803683  | 2.220       |
| 7      | 48.372        | 十四烷酸                  | 175556790 | 16.370      |
| 8      | 49.402        | 十五烷酸                  | 137461404 | 12.819      |
| 9      | 49.830        | 14-十五碳烯酸              | 39288053  | 3.664       |
| 10     | 50.001        | 正十六烷酸                 | 30605363  | 2.854       |
| 酯类     |               |                       |           |             |
| 1      | 34.489        | 乙酸葵酯                  | 6544893   | 0.610       |
| 2      | 42.44         | 马来酸单乙酯                | 7654962   | 0.714       |
| 3      | 43.404        | 14-甲基-十五酸甲酯           | 14608099  | 1.363       |
| 4      | 44.415        | 十六碳酸甲酯                | 10033503  | 0.935       |
| 5      | 45.585        | 邻苯二甲酸二甲酯              | 13382824  | 1.247       |
| 6      | 45.853        | 乙酸-(8E,10Z)-十二碳烯-1 醇酯 | 9349396   | 0.872       |
| 7      | 46.063        | 邻苯二甲酸二乙酯              | 50601394  | 4.719       |
| 8      | 46.372        | 异丁酸十四烷酯               | 15811049  | 1.067       |
| 9      | 46.450        | [E]-8-十八碳烯酸甲酯         | 15811049  | 1.475       |
| 10     | 46.519        | 10,13-十八碳二烯酸甲酯        | 13030344  | 1.215       |
| 11     | 46.530        | (9Z,12E)-十八碳二烯酸甲酯     | 20497508  | 1.911       |
| 12     | 47.170        | 邻苯二甲酸二异丁酯             | 11330457  | 1.057       |
| 13     | 47.952        | 苯甲酸苄酯                 | 17682965  | 1.649       |
| 14     | 48.413        | 邻苯二甲酸二丁酯              | 69032208  | 6.437       |
| 15     | 48.634        | 环己甲酸壬酯                | 18898847  | 1.762       |
| 16     | 49.567        | 己二酸二(2-乙基)乙酯          | 47958304  | 4.472       |

续表

| 序号       | 保留时间<br>(min) | 挥发性化合物           | 峰面积      | 相对含量<br>(%) |
|----------|---------------|------------------|----------|-------------|
| 挥发性醇和酮   |               |                  |          |             |
| 1        | 34.863        | 1-十二烷醇           | 5401433  | 0.504       |
| 2        | 38.704        | 1,22-二十二烯醇       | 8349531  | 0.779       |
| 3        | 40.035        | 1-十三烷醇           | 6669061  | 0.622       |
| 4        | 45.641        | 2,4-二叔丁基苯酚       | 13382824 | 1.247       |
| 5        | 46.806        | 呋喃酮              | 11489448 | 1.072       |
| 6        | 46.842        | 二苯甲酮             | 10035417 | 0.936       |
| 7        | 48.728        | (顺式)7-烯十五醇       | 45811499 | 4.271       |
| 其它挥发性化合物 |               |                  |          |             |
| 1        | 42.443        | 环十二烷             | 7654962  | 0.714       |
| 2        | 44.232        | 1,6,7-三甲基萘       | 8207623  | 0.766       |
| 3        | 45.550        | 1,2,3,4-四氢-9-丙基蒽 | 8349531  | 0.779       |
| 4        | 46.027        | 环十六烷             | 10591215 | 0.987       |
| 5        | 46.149        | 二十四烷             | 9262829  | 0.584       |
| 6        | 46.850        | 2-甲基苄            | 12276724 | 1.145       |
| 7        | 47.383        | 1-十八烯            | 17610429 | 1.642       |
| 8        | 47.447        | 二丁基硫醚            | 13738395 | 1.281       |
| 9        | 48.858        | 蒽                | 30113193 | 2.808       |

他挥发性化合物。

参考文献

[1] 焦凌梅,袁唯.改善山羊乳风味的方法研究[J].中国乳业,2006(6):56-58.  
 [2] 王江炜,宣贵生,宋明华,等.山羊奶酸奶的研制[J].中国乳业,2001(7):14-15.  
 [3] 张序,姜远茂,彭福田,等.‘红灯’甜樱桃果实发育进程中香气成分的组成及其变化[J].中国农业科学,2007,40(6):1222-1228.  
 [4] Pilar Morales, Estrella Fernandez-Garca, Pilar Gaya, et al. Formation of volatile compounds by wild Lactococcus lactis strains

isolated from raw ewes' milk cheese [J]. International Dairy Journal, 2003, 13: 201-209.

[5] M S Havemose, P Justesen, W L P Bredie, et al. Measurement of volatile oxidation products from milk using solvent assisted flavour evaporation and solid phase microextraction [J]. International Dairy Journal, 2007(17):746-752.  
 [6] 罗军,单翠燕,刘拉平,等.不同胎次西农萨能羊鲜乳中链和短链脂肪酸组成的初步研究[J].2005,33(3):24-33.  
 [7] S Kaminarides, P Stamou, T Massouras. Changes of organic acids, volatile aroma compounds and sensory characteristics of Halloumi cheese kept in brine [J]. Food Chemistry, 2007, 100: 219-225.

(上接第 132 页)

量与总抗氧化能力(A)、清除 DPPH 自由基(B)、羟自由基(C)和超氧阴离子能力(D)的线性方程  $R^2$  为分别为 0.8702、0.8047、0.4516、0.6865,说明提取物中的黄酮类物质总抗氧化能力较强,并能够有效清除 DPPH 自由基。

3 结论

3.1 槐花提取物中总抗氧化能力、清除 DPPH 自由基、羟自由基和超氧阴离子能力及其总酚、总黄酮活性物质的最佳提取溶剂均是 70% 乙醇。

3.2 清除超氧阴离子能力的最佳提取温度为 45℃,其它均为 50℃。

3.3 总抗氧化能力、清除 DPPH 自由基和羟自由基能力的最佳料液比为 1:20,其余为 1:15。

3.4 槐花经过两次提取可获得 83%~95% 的清除自由基活性物质、总酚和总黄酮。

3.5 槐花提取物中总酚和总黄酮在总抗氧化能力和 DPPH 自由基清除能力方面能够发挥显著作用。

参考文献

[1] Wang H, Nair M G, Strasburg G M. Antioxidant and anti-inflammatory activities of anthocyanins and their aglycon cyaniding, from tart cherries [J]. Natural Product, 1999, 62(3):

294-296.

[2] 李素云,王立芹,郑稼琳,等.自由基与衰老的研究进展[J].中国老年学杂志,2007,2(5):2046-2048.  
 [3] Sohal R S. Oxidative stress hypothesis of aging [J]. Free Radic Biol Med, 2002, 33(5):573-574.  
 [4] 田云,卢向阳,何小解.天然植物抗氧化剂清除氧自由基特性研究[J].食品科学,2005,26(6):123-125.  
 [5] 马利华,贺菊萍,秦卫东,等.槐花提取物抗氧化性能研究[J].食品科学,2007(9):51-53.  
 [6] 李凤英,李润丰,催蕊静,等.槐花保健饮料的研制[J].中国食品学报,2007(2):75-79.  
 [7] 朱昱燕,郭晓敏,李丽萍,等.槐花抗氧化活性物质的提取工艺优化与定性分析[J].安徽农业科学,2009,37(26):12697-12698.  
 [8] 宋彦,董银卯,王友升,等.槐花中清除自由基活性物质的提取工艺研究[J].安徽农业科学,2009,37(5):2049-2050.  
 [9] Brand-Williams W, Cuvelier M E, Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity [J]. Technology, 1995, 28, 25-30.  
 [10] Constantine N G, Stanley K R. Superoxide dismutases [J]. Plant Physiology, 1977, 59:309-314.  
 [11] 王友升,董银卯,宋彦,等.甘薯叶中清除自由基活性物质的提取保存与定性分析[J].安徽农业科学,2008,36(1):4-7.