

SPME-GC-MS 测定稀奶油中的挥发性化合物

李 良^{1,2}, 马 莺¹, 杨 鑫¹

(1. 哈尔滨工业大学 食品科学与工程学院, 150090 哈尔滨; 2. 东北农业大学 食品学院, 150030 哈尔滨)

摘 要: 为分析稀奶油对相关食品及奶味增香剂风味的影响, 使用固相微萃取与气质联用技术 (SPME-GC-MS) 对稀奶油的风味进行研究. 结果表明: 从稀奶油中共检测出 21 种主要挥发性化合物, 其中烷烃 5 种、硫醚类 1 种、游离脂肪酸类 5 种、甲基酮 4 种、内酯 1 种、醇类 1 种、杂环类及其他物质 4 种, 这些挥发性物质可以赋予食品风味, 或者成为其他风味物质的前体. PDMS/DVB 萃取头在相应程序里能够获得好的分析结果.

关键词: 固相微萃取技术; 气质联用; 稀奶油; 甲基酮; 游离脂肪酸

中图分类号: TS252.5

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2012)06-0102-03

Detection of flavor composition in cream with method of solid phasemicro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry

LI Liang^{1,2}, MA Ying¹, YANG Xin¹

(1. School of Food Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

2. Food College, Northeast Agricultural University, 150030 Harbin, China)

Abstract: To analyze the effect of cream on food and dairy flavoring flavor, the volatile compounds in cream were determined in this paper under the best conditions of PDMS-DVB extraction fiber and corresponding program. The detecting results showed that 21 kinds of flavour compounds were identified as follows: five kinds of alkane, one kind of thioether, five kinds of free fatty acids, four kinds of methyl ketone, one kind of actone, one kind of alcohol, four kinds of boron heterocycles and other substance. These substances can give food flavor, or as precursors of other flavor.

Key words: solid phasemicro-extraction; GC-MS; cream; methyl ketone; free fatty acids

稀奶油是从乳中分离出的含脂肪部分, 可以添加或者不添加食品添加剂和食品营养强化剂经过加工制成脂肪含量较低的产品^[1]. 稀奶油是一种呈味物质, 可以赋予食品 (如甜点、蛋糕和一些巧克力糖果) 美味^[2]. 还可以稀奶油为主要原料, 利用相关微生物、酶水解等生物技术手段加工, 再经修饰调配制成奶味香精^[3], 大量应用于食品工业中. 稀奶油的风味对于相关食品的风味有重大影响, 研究稀奶油的风味十分必要. 对奶油风味的研究^[4-5] 主要是对成品稀奶油^[6]、天然乳脂^[7]、酶解奶油^[8] 等进行分析, 对原料天然稀奶油分析很少, 更谈不上应用先进的分析技术. 固

相微萃取 (SPME) 可以在很短的时间内获得挥发性物质^[9], 而且不会受温度或者溶剂的影响引起挥发性物质的变化^[10], 广泛应用于风味物质的分析, 与气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 已成功分析了多种化合物^[11]. 本文通过固相微萃取与气质技术结合分析稀奶油的风味物质, 为进一步探讨稀奶油对于相关食品及以稀奶油为原料奶味香精风味的影响提供参考.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

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.

收稿日期: 2011-08-27.

作者简介: 李 良 (1981—), 男, 博士研究生, 讲师;

马 莺 (1961—), 女, 教授, 博士生导师.

通信作者: 马 莺, maying@hit.edu.cn.

1.2 实验过程

1.2.1 稀奶油的制备

过程如下:原料乳→预热→分离→均质→杀菌→冷却。原料乳:市售新鲜牛乳;预热:35 ~ 40 ℃;分离:两次,将第一次分离所得脱脂乳再分离一次;两次获得的稀奶油混合;均质:15 ~ 18 MPa;杀菌:85 ℃ × 15 min,加热时应注意搅拌,加热后要立即冷却至 18 ~ 20 ℃。

1.2.2 固相微萃取(SPME)技术萃取挥发性化合物

称取 20 g 稀奶油放入 100 mL 顶空瓶中,将已老化好的萃取头插入样品瓶中进行萃取,吸附时间为 90 min。

1.2.3 色谱操作条件

1) 条件 A。色谱柱:DB-5 (60 m × 250 μm × 0.25 μm); 色谱操作条件:载气为氦气,流速 1.0 mL · min⁻¹,进样口温度为 250 ℃;进样模式为 splitless。升温条件:初始温度 60 ℃,保持 3 min;以 6 ℃ · min⁻¹ 升温至 150 ℃;以 4 ℃ · min⁻¹ 升温至 230 ℃。分析总时间 48 min。SPME 探针类型:PA(85 μm)。

2) 条件 B。色谱柱:DB-5 (60 m × 250 μm × 0.25 μm); 色谱操作条件:载气为氦气,流速 1.0 mL · min⁻¹,进样口温度为 250 ℃;进样模式为 splitless。升温条件:初始温度 60 ℃,保持 3 min;以 6 ℃ · min⁻¹ 升温至 150 ℃;以 4 ℃ · min⁻¹ 升温至 230 ℃。分析总时间 48 min。SPME 探针类型:PDMS/DVB(100 μm)。

3) 条件 C。色谱柱:HB-5; 色谱操作条件:载气为氦气,流速 1.0 mL · min⁻¹,进样口温度为 250 ℃;进样模式为 splitless。升温条件:初始温度 40 ℃,保持 10 min;以 2 ℃ · min⁻¹ 升温至 50 ℃,保持 5 min;以 5 ℃ · min⁻¹ 升温至 120 ℃;以 10 ℃ · min⁻¹ 升温至 230 ℃。SPME 探针类型:PDMS/DVB(100 μm)。

1.2.4 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峰面积分数^[12]。

2 结果与讨论

2.1 SPME-GC-MS 方法分析条件的选择

分析条件的选择对稀奶油挥发物质的检测具有重要影响。3 种不同测定条件对于稀奶油挥发

物质测定的影响结果见图 1 ~ 3。

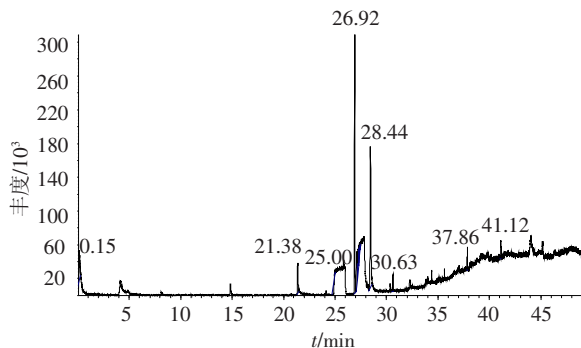


图1 条件 A 下测得的稀奶油中挥发性香气成分总离子流色谱图

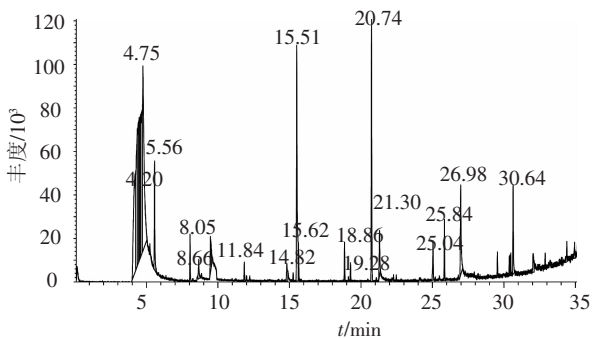


图2 条件 B 下测得的稀奶油中挥发性香气成分总离子流色谱图

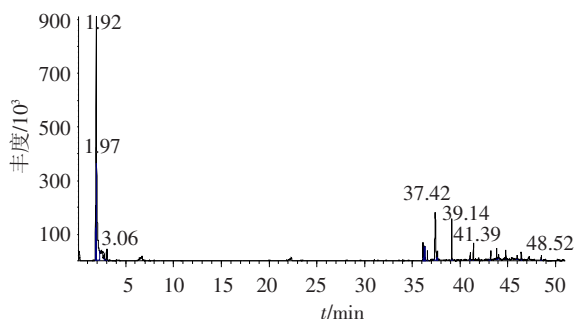


图3 条件 C 下测得的稀奶油中挥发性香气成分总离子流色谱图

从图 1 ~ 3 可以看出,条件 B 较好地分离了稀奶油中挥发性物质,这是由于固相微萃取过程中,探针涂层起着决定性的作用,许多特殊的因素需要考虑^[13],如极性化合物最好使用极性萃取头,PA^[14] 萃取头比较适合于分析亲水的化合物^[15],主要应用于极性半挥发性物质(酚类)。而 PDMS/DVB 萃取头属于两级性质^[16],对极性芳香物质更有效率,主要应用于极性挥发性物质^[11]。因此,选择条件 B 进行研究。

2.2 稀奶油中挥发性物质的分析

采用固相微萃取与气质联用技术相结合,从稀奶油中共检测出 21 种主要挥发性化合物(见表 1),可以看出,21 种挥发性物质中烷烃 5 种、硫醚类 1 种、游离脂肪酸类 5 种、甲基酮 4 种、内酯 1 种、醇类 1 种、杂环类及其他物质 4 种。在稀奶油

中,甲基酮对风味影响较大,其中 2-庚酮具有新鲜的奶油味,2-壬酮具有清新、脂肪味,2-十一酮气味特征是酮味/花香味. 游离脂肪酸也是一类重要的风味物质,与一般脂肪酸相比,乳脂肪的脂肪酸组成中,水溶性、挥发性脂肪酸含量高的这类乳脂风味也特别好,而且易于消化^[17]. 在稀奶油中检测到的是 C4~C12 之间的偶数脂肪酸.

表 1 稀奶油中挥发性化合物的组成分析

序号	保留时间/min	中文名称	峰面积分数/%
1	4.20	二甲基硫醚	8.90
2	4.68	1,2-二氯丁烷	9.20
3	8.05	甲苯	0.99
4	8.66	丁酸	0.63
5	11.84	2-庚酮	0.39
6	14.82	己酸	0.68
7	18.86	2-壬酮	0.83
8	19.28	反式-2-壬烯-1-醇	0.37
9	21.30	辛酸	1.38
10	25.04	2-十一酮	1.05
11	26.97	癸酸	3.28
12	29.54	十七烷	0.52
13	30.41	2-十七酮	0.44
14	30.48	二十一烷	0.39
15	30.64	δ-壬内酯	2.31
16	32.04	月桂酸	0.85
17	32.88	11-甲基-二十九烷	0.35
18	34.93	5-甲基-2-苯基吡啶	0.43
19	35.16	十七烷	0.76
20	35.65	2-(4-氢氧根-1-丁基)-2-醇-1-环庚烷酮	1.61
21	37.86	2,3-氢-N-氢氧根-4-甲氧基-3,3-二甲基吡啶-2-酮	0.56

3 结 论

1)使用 PDMS/DVB 萃取头的 SPME-GC-MS 技术可以用于稀奶油挥发性物质的分析.

2)稀奶油中共检出 21 种挥发性物质,主要为挥发性脂肪酸、甲基酮类、内酯和一些其他挥发性化合物. 其中挥发性脂肪酸有 5 种,主要是中短链脂肪酸,包括丁酸、己酸、辛酸、癸酸和十二酸,是稀奶油重要的风味物质;甲基酮有 4 种,主要是 2-庚酮、2-壬酮、2-十一酮,这几种甲基酮赋予产品奶油的风味.

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家标准. GB/T5415-2008 奶油[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

[2] 吴晖,吴涛,吴剑锋,等. 稀奶油及其应用[J]. 中国乳品工业,2005,33(2):44-47.

[3] 蒋晓鹤,陈历俊,罗永康,等. 酶法制备天然乳脂增味物的研究[J]. 中国乳品工业,2008,36(7):35-39.

[4] WONG N P. A comparison of the volatile compounds of

fresh and decomposed cream by gas chromatography[J]. Journal of Dairy Science, 1963,46(6):571-573.

[5] KURTOVIC I, MARSHALL S N, MILLER M R, et al. Flavour development in dairy cream using fish digestive lipases from Chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) and New Zealand hoki (*Macruronus novaezealandiae*) [J]. Food Chemistry, 2011,127:1562-1568.

[6] 王蓓,许时婴. SPME-GC-MS 对不同牛奶香精和稀奶油中的挥发性风味物质比较[J]. 食品与发酵工业,2008,34(7):115-121.

[7] 侯园园,王兴国,刘元法. GC-O 与 GC-MS 结合鉴定天然乳脂风味中的特征致香成分[J]. 食品工业科技,2008,29(3):143-145.

[8] 汪薇,赵文红,白卫东,等. 酶促奶油水解制备天然奶油香精[J]. 食品与发酵工业,2009,37(1):94-97.

[9] DELGADO F J, GONZALEZ-CRESPO J, CAVA R, et al. Formation of the aroma of a raw goat milk cheese during maturation analysed by SPME-GC-MS[J]. Food Chemistry, 2011,129:1156-1163.

[10] OLIVEIRA A P, SILVA L R, PINHO de P G, et al. Volatile profiling of *Ficus carica* varieties by HS-SPME and GC-IT-MS[J]. Food Chemistry, 2010,123:548-557.

[11] VAS G, ALQUIER L, CYNTHIA A, et al. Investigation of mass-balance issue in e-beam sterilized paclitaxel eluting coronary stents by SPME/GC-MS[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis,2008,48:568-572.

[12] 何胜华,杨鑫,李海梅,等. 固相微萃取技术(SPME)分析羊奶中挥发性化合物[J]. 食品工业科技,2009,30(12):133-135.

[13] ZHANG Z M, DUAN H B, ZHANG L, et al. Direct determination of anabolic steroids in pig urine by a new SPME-GC-MS method[J]. Talanta, 2009,78:1083-1089.

[14] BUCHHOLZ K D, PAWLISZYN J. Optimization of solid-phase microextraction conditions for determination of phenols[J]. Anal Chem,1994,66:160-167.

[15] SAGRATINI G, MAGGI F, CAPRIOLI G, et al. Comparative study of aroma profile and phenolic content of Montepulciano monovarietal red wines from the Marche and Abruzzo regions of Italy using HS-SPME-GC-MS and HPLC-MS[J]. Food Chemistry,2012,132:1592-1599.

[16] FILHO A M, DOS S F N, PAULA de P P A. Development, validation and application of a methodology based on solid-phase micro extraction followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (SPME/GC-MS) for the determination of pesticide residues in mangoes[J]. Talanta, 2010,81:346-354.

[17] 刘梅森,何唯平,赖敬财,等. 奶粉脂肪酸与乳制品风味关系研究[J]. 中国乳品工业,2008,36(2):13-15.

(编辑 刘 彤)