

# 羊奶短中链脂肪酸与羊奶膻味关系的研究

艾对<sup>1</sup>,张富新<sup>1\*</sup>,李延华<sup>2</sup>,苏伟丽<sup>1</sup>,晏慧莉<sup>1</sup>,于玲玲<sup>1</sup>

(1.陕西师范大学食品工程与营养科学学院,陕西西安 710119;

2.富平县畜牧技术推广中心,陕西渭南 711700)

**摘要:**采用气相色谱法(GC)对18个羊奶样品中短中链游离脂肪酸(FFA)和短中链结合脂肪酸(CFA)组成进行检测,并对游离脂肪酸(FFA)和结合脂肪酸(CFA)与羊奶膻味强度进行相关性分析。结果表明,在羊奶短中链脂肪酸中,游离脂肪酸是引起羊奶膻味的主要因素,其中己酸(C<sub>6:0</sub>)、辛酸(C<sub>8:0</sub>)和癸酸(C<sub>10:0</sub>)与羊奶膻味强度呈极显著相关( $p < 0.01$ ),是引起羊奶膻味的主要游离脂肪酸(FFA);肉豆蔻酸(C<sub>14:0</sub>)和棕榈酸(C<sub>16:0</sub>)与羊奶膻味强度呈显著性相关( $p < 0.05$ ),也对羊奶膻味有一定的贡献。结合态脂肪酸与羊奶膻味强度不显著( $p > 0.05$ ),与羊奶膻味关系不大。

**关键词:**羊奶,短中链脂肪酸,膻味,相关性分析

## Study on correlation between short-medium chain fatty acid and goaty flavor

AI Dui<sup>1</sup>, ZHANG Fu-xin<sup>1\*</sup>, LI Yan-hua<sup>2</sup>, SU Wei-li<sup>1</sup>, YAN Hui-li<sup>1</sup>, YU Ling-ling<sup>1</sup>

(1.College of Food Engineering and Nutritional Science of Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China;

2.Husbandry technology Promotion Center of Fuping County, Weinan 711700, China)

**Abstract:** Short-Medium chain free fatty acids and conjugated fatty acids of 18 goat's milk samples were comprehensively analyzed by gas chromatography. And then the correlation between short-medium chain fatty acids and goaty flavor were analyzed by correlation analysis. The results showed that the main factors for causing goaty flavor were free fatty acids, especially caproic acid(C<sub>6:0</sub>), heptanoic acid(C<sub>8:0</sub>) and decanoic acid(C<sub>10:0</sub>) ( $p < 0.01$ ). Myristic acid(C<sub>14:0</sub>) and palmitic acid(C<sub>16:0</sub>) were significantly associated with goaty flavor ( $p < 0.05$ ) and had certain contribution to goaty flavor. While the conjugated fatty acids was not significant for goaty flavor ( $p > 0.05$ ), which had little to do for goaty flavor.

**Key words:** goat milk; short-medium chain fatty acid; goaty flavor; correlation analysis

中图分类号: TS252.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)06-0113-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.06.017

羊奶营养价值很高,富含蛋白质、脂肪、矿物质、维生素以及多种生物活性物质<sup>[1-2]</sup>,具有一定的食疗保健作用<sup>[3]</sup>。但羊奶具有膻味,影响着羊奶产品的开发利用。大量研究表明,羊奶的膻味与其脂肪酸(Fatty Acids, FA)组成有关,尤其是短中链脂肪酸<sup>[4-8]</sup>。羊奶中脂肪酸主要由两部分构成,一部分是以游离形式存在的游离脂肪酸(Free Fatty Acids, FFA),另一部分是以甘油三酯形式存在的结合脂肪酸(Conjugated Fatty Acids, CFA)。目前检测奶中脂肪酸通常用甲酯化方法<sup>[9-12]</sup>,该方法检测的是奶中总脂肪酸(Total Fatty Acids, TFA),而对其游离脂肪酸(FFA)不能完全分离。本文在前期建立检测奶中短中链游离脂肪酸

(FFA)的基础上<sup>[13]</sup>,结合甲酯化方法检测奶中总脂肪酸(TFA),再利用公式计算出相对应的结合脂肪酸(CFA),采用相关性分析法(Correlation Analysis, CA),探讨羊奶短中链脂肪酸(FA)与羊奶膻味的关系,为进一步揭示羊奶膻味形成机理提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

羊奶 采自陕西富平县某乳品企业,奶山羊养殖场提供的18个不同膻味的奶样;脂肪酸标品 乙酸(C<sub>2:0</sub>)、丁酸(C<sub>4:0</sub>)、己酸(C<sub>6:0</sub>)、辛酸(C<sub>8:0</sub>)、癸酸(C<sub>10:0</sub>)、月桂酸(C<sub>12:0</sub>)、肉豆蔻酸(C<sub>14:0</sub>)和棕榈酸(C<sub>16:0</sub>) (纯度>

收稿日期:2014-07-04

作者简介:艾对(1989-),男,硕士研究生,研究方向:乳品化学。

\* 通讯作者:张富新(1962-),男,教授,主要从事乳品科学方面的研究。

基金项目:“十二五”农村领域国家科技计划项目(2013BAD18B00);陕西省农业攻关项目(2014K01-17-05);农业部公益性行业(农业)科研专项(201103038)。

99%)以及脂肪酸甲酯标准品(纯度 $\geq 99\%$ )均来自美国Nu-Chekprep公司;甲酸、无水乙醇、正庚烷和异丙醇均为色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;无水乙醚、氯仿和无水硫酸钠均为分析纯,天津市天力化学试剂有限公司。

气相色谱仪(Trace 2000) 美国热电公司;HP-INNOWAX石英毛细管色谱柱(60m $\times$ 0.320mm $\times$ 0.25 $\mu$ m)、氨丙基固相萃取柱(500mg, 6mL) 美国Agilent公司;QILINBEIER涡旋混合器 江苏海门其林贝尔仪器制造有限公司;SHZ-D(III)型循环水式真空泵 巩义市予华仪器有限责任公司。

## 1.2 脂肪酸(FA)的测定

1.2.1 游离脂肪酸(FFA)的测定 游离脂肪酸(FFA)的测定由脂肪的提取、FFA的分离和FFA的检测3个部分组成。在测定过程中,用乙酸(C<sub>2:0</sub>)、丁酸(C<sub>4:0</sub>)、己酸(C<sub>6:0</sub>)、辛酸(C<sub>8:0</sub>)、癸酸(C<sub>10:0</sub>)、月桂酸(C<sub>12:0</sub>)、肉豆蔻酸(C<sub>14:0</sub>)和棕榈酸(C<sub>16:0</sub>)外标法校正测量样品游离脂肪酸(FFA)的损失<sup>[13]</sup>。

脂肪的提取:采用Jong<sup>[14]</sup>的方法并加以改进。吸取10mL奶样,移入50mL离心管,依次加入10mL无水乙醇、1mL硫酸(2.5mol/L)、15mL乙醚/正庚烷混合液(1:1, v/v), 涡旋混合器振荡20min后, 2500r/min离心15min, 然后将含有脂肪的上层液移入150mL的锥形瓶中(含有1g无水硫酸钠)。再用10mL乙醚/正庚烷(1:1, v/v)溶液对离心管下层溶液重复提取2次, 将提取含脂肪的上层溶液全部收集于锥形瓶中。

游离脂肪酸(FFA)的分离:采用Kaluzny<sup>[15]</sup>的方法并加以改进。向氨丙基固相萃取柱(SPE)中加入10mL正庚烷,使其活化。将乳脂肪提取液缓慢加入柱中,使其中的FFA吸附在柱内;然后向柱中加入10mL氯仿/异丙醇溶液(2:1, v/v)洗脱中性脂肪,弃去滤液;再将吸附FFA的萃取柱用真空泵抽滤1min,直到柱中不再有液滴流出;最后用5mL乙醚溶液(含2%的甲酸)对氨丙基固相萃取柱内的FFA进行洗脱,用5mL的容量瓶收集滤液,定容至5mL。

游离脂肪酸(FFA)的检测:采用气相色谱法进行检测<sup>[13]</sup>。色谱条件为:程序升温模式,初始温度130 $^{\circ}$ C,保持2min后,以4 $^{\circ}$ C/min升至230 $^{\circ}$ C,保持22min;进样口温度为240 $^{\circ}$ C;以氮气为载气,流速是1.2mL/min;分流进样,进样量为1 $\mu$ L,分流比为30:1;检测器温度为260 $^{\circ}$ C,氢气为燃烧气体,流速为35mL/min,氧气为助燃气体,流速为350mL/min,氮气为补偿气体,流速为35mL/min。

1.2.2 总脂肪酸(TFA)的测定 采用GB 5413.27-2010的方法测定羊奶中TFA。色谱条件为:程序升温模式,初始温度为140 $^{\circ}$ C,保持5min,以4 $^{\circ}$ C/min升至240 $^{\circ}$ C,保持15min;进样口温度为260 $^{\circ}$ C;以氮气为载

气,流速是1.0mL/min;分流进样,进样量为1 $\mu$ L,分流比为30:1;检测器温度为280 $^{\circ}$ C,氢气为燃烧气体,流速为35mL/min,氧气为助燃气体,流速为350mL/min,氮气为补偿气体,流速为35mL/min。

1.2.3 结合脂肪酸(CFA)的测定 通过测定同一样品中总脂肪酸(TFA)和游离脂肪酸(FFA),然后按下式计算结合脂肪酸(CFA)含量:

$$CFA(\text{mg/mL}) = TFA - FFA$$

## 1.3 羊奶膻味强度的评定

评定小组由10名对羊奶膻味敏感的人员组成。将羊乳样品置于30 $^{\circ}$ C水浴中预热30min,然后通过品评人员对其膻味用10点标度评分。1~3分为几乎无膻味,3~5分为轻微膻味,5~7分为中等强度膻味,7~9分为明显膻味,9~10分为强烈膻味。每个样品膻味评分为去掉一个最高分和一个最低分后的平均值。

## 1.4 数据分析

相关性分析采用DPS7.05版软件中多元性分析中的相关性分析,其余数据采用Excel 2003版软件统计分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 羊奶膻味强度的评价

对18个羊奶样品进行膻味强度评价,结果见表1。

由表1可以看出,18个羊奶样品的膻味强度有较大差别,其中S15和S18号样品具有轻微膻味,评分在3~5之间;S3、S4、S5、S6、S7、S8、S9、S10、S12、S16和S17号样品具有中等强度膻味,评分在5~7之间;S1、S2、S11和S14号样品具有明显膻味,评分在7~9之间;S13号具有强烈膻味,评分在9~10之间。表明实验采集的羊奶样品能够代表不同膻味强度的羊奶。

### 2.2 羊奶中游离脂肪酸(FFA)与羊奶膻味的关系

对18个不同膻味强度的羊奶样品中游离脂肪酸(FFA)进行GC检测,然后分析羊奶膻味强度与其游离脂肪酸(FFA)的关系,结果见表2和表3。

从表2可以看出,18个羊奶样品中短中链游离脂肪酸(C<sub>2:0</sub>~C<sub>16:0</sub>)组成差异明显。总体来看,构成羊奶短中链游离脂肪酸(FFA)主要是乙酸(C<sub>2:0</sub>)、月桂酸(C<sub>12:0</sub>)、肉豆蔻酸(C<sub>14:0</sub>)和棕榈酸(C<sub>16:0</sub>),其中乙酸(C<sub>2:0</sub>)和棕榈酸(C<sub>16:0</sub>)的含量较高,平均含量分别为0.546mg/mL和0.228mg/mL;其次为月桂酸(C<sub>12:0</sub>)0.038mg/mL、肉豆蔻酸(C<sub>14:0</sub>)0.030mg/mL、癸酸(C<sub>10:0</sub>)0.016mg/mL、丁酸(C<sub>4:0</sub>)0.012mg/mL、辛酸(C<sub>8:0</sub>)0.007mg/mL和己酸(C<sub>6:0</sub>)0.005mg/mL。羊奶中的游离脂肪酸(FFA)组成不仅与奶中脂肪酶活性有关<sup>[6,16]</sup>,也与乳脂肪球相关,羊奶乳脂肪球较小,且乳脂肪球膜易破裂,会导致脂肪球内的甘油三酯溶出,被脂肪酶水解,生成游离脂肪酸(FFA)<sup>[17]</sup>。

从表3可以看出,羊奶膻味强度与游离脂肪酸

表1 羊奶样品膻味强度评定

Table 1 Sensory evaluation of the goaty flavor for goat's milk

样品编号	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18
膻味评定(分)	7.65	8.27	6.50	5.30	6.43	6.33	6.20	5.00	5.43	5.27	8.06	6.20	9.32	8.35	3.86	5.50	5.33	4.65

注:S1-S18为羊乳样品。

表2 羊奶中游离脂肪酸(FFA)的组成  
Table 2 Composition of free fatty acids in goat's milk

样品 编号	FFA含量(mg/mL)							
	C <sub>20</sub>	C <sub>40</sub>	C <sub>60</sub>	C <sub>80</sub>	C <sub>100</sub>	C <sub>120</sub>	C <sub>140</sub>	C <sub>160</sub>
S1	0.958±0.006	0.011±0.003	0.006±0.001	0.007±0.001	0.019±0.002	0.025±0.002	0.087±0.002	0.202±0.003
S2	0.909±0.008	0.013±0.003	0.006±0.001	0.008±0.002	0.021±0.003	0.048±0.003	0.052±0.002	0.233±0.003
S3	0.777±0.007	0.013±0.002	0.005±0.002	0.008±0.001	0.017±0.002	0.040±0.003	0.027±0.002	0.189±0.002
S4	0.921±0.007	0.014±0.003	0.005±0.001	0.007±0.001	0.014±0.002	0.040±0.002	0.026±0.002	0.239±0.002
S5	0.692±0.008	0.011±0.002	0.004±0.002	0.007±0.001	0.016±0.003	0.037±0.002	0.021±0.002	0.177±0.002
S6	0.358±0.003	0.011±0.004	0.005±0.002	0.008±0.002	0.015±0.003	0.043±0.002	0.023±0.003	0.206±0.003
S7	0.364±0.06	0.011±0.003	0.005±0.002	0.008±0.001	0.015±0.003	0.045±0.003	0.023±0.002	0.200±0.003
S8	0.394±0.007	0.010±0.002	0.004±0.001	0.006±0.002	0.012±0.002	0.039±0.003	0.020±0.002	0.273±0.003
S9	0.754±0.008	0.013±0.002	0.005±0.001	0.007±0.002	0.014±0.002	0.065±0.004	0.020±0.002	0.190±0.002
S10	0.543±0.010	0.011±0.003	0.004±0.001	0.005±0.002	0.013±0.002	0.035±0.003	0.018±0.001	0.184±0.002
S11	0.572±0.009	0.013±0.002	0.006±0.002	0.007±0.001	0.020±0.003	0.040±0.003	0.031±0.002	0.220±0.003
S12	0.648±0.009	0.011±0.003	0.005±0.001	0.006±0.002	0.015±0.003	0.033±0.004	0.027±0.001	0.397±0.004
S13	0.401±0.008	0.013±0.003	0.007±0.001	0.009±0.002	0.026±0.003	0.047±0.003	0.048±0.002	0.341±0.004
S14	0.343±0.007	0.013±0.002	0.006±0.001	0.008±0.001	0.022±0.003	0.039±0.003	0.036±0.002	0.308±0.003
S15	0.210±0.006	0.008±0.003	0.003±0.001	0.004±0.001	0.010±0.002	0.017±0.002	0.009±0.001	0.121±0.001
S16	0.317±0.009	0.010±0.003	0.004±0.001	0.005±0.002	0.015±0.002	0.031±0.002	0.026±0.001	0.258±0.001
S17	0.319±0.007	0.010±0.003	0.004±0.001	0.005±0.001	0.014±0.002	0.030±0.003	0.020±0.001	0.175±0.001
S18	0.340±0.006	0.012±0.002	0.005±0.001	0.006±0.002	0.012±0.02	0.029±0.002	0.028±0.002	0.197±0.001
平均值	0.546±0.007	0.012±0.002	0.005±0.002	0.007±0.002	0.016±0.002	0.038±0.002	0.030±0.002	0.228±0.002

注:每个样品重复测定6次,结果表示为 $\bar{x}\pm SD$ ;表4同。

表3 羊奶中游离脂肪酸(FFA)与膻味强度的相关性分析  
Table 3 Correlation between free fatty acids and goaty flavor for goat's milk

游离脂肪酸(FFA)	C <sub>20</sub>	C <sub>40</sub>	C <sub>60</sub>	C <sub>80</sub>	C <sub>100</sub>	C <sub>120</sub>	C <sub>140</sub>	C <sub>160</sub>
相关系数	0.31	0.43	0.80**	0.60**	0.82**	0.33	0.49*	0.44*

注:\*表示 $p<0.05$ ; \*\*表示 $p<0.01$ 。

(FFA)中己酸(C<sub>60</sub>)、辛酸(C<sub>80</sub>)和癸酸(C<sub>100</sub>)呈极显著正相关( $p<0.01$ ),相关系数分别为0.80、0.60和0.82;与肉豆蔻酸(C<sub>140</sub>)和棕榈酸(C<sub>160</sub>)呈显著性正相关( $p<0.05$ ),相关系数分别为0.49和0.44;与乙酸(C<sub>20</sub>)、丁酸(C<sub>40</sub>)和月桂酸(C<sub>120</sub>)的相关性不显著( $p>0.05$ )。表明游离脂肪酸(FFA)中己酸(C<sub>60</sub>)、辛酸(C<sub>80</sub>)和癸酸(C<sub>100</sub>)是形成羊奶膻味的主要游离脂肪酸(FFA);肉豆蔻酸(C<sub>140</sub>)和棕榈酸(C<sub>160</sub>)也对羊奶膻味形成有一定的关系;而乙酸(C<sub>20</sub>)、丁酸(C<sub>40</sub>)和月桂酸(C<sub>120</sub>)与羊奶膻味关系不大。羊奶的膻味不仅与游离脂肪酸(FFA)含量有关,也与每种游离脂肪酸(FFA)的膻味阈值有关,并不是哪种游离脂肪酸(FFA)的含量越高,就对膻味贡献越大。通过对羊奶中短中链游离脂肪酸(FFA)组成的研究发现,乙酸(C<sub>20</sub>)和棕榈酸(C<sub>160</sub>)含量明显高于其他游离脂肪酸(见表2),但通过游离脂肪酸组成与膻味强度的相关性分析发现,这2种游离脂肪酸(FFA)与羊奶膻味并无多大关系;然而己酸(C<sub>60</sub>)、辛酸(C<sub>80</sub>)和癸酸(C<sub>100</sub>)虽然含量较低,但由于其膻味阈值极低,对羊奶膻味有较大的贡献。关于奶中膻味与其脂肪酸关系的研究已有报道,齐强强等<sup>[9]</sup>的研究表明羊奶中的膻味物质主要是己酸(C<sub>60</sub>)、辛酸(C<sub>80</sub>)和癸酸(C<sub>100</sub>);李林强等<sup>[7]</sup>通过对

比羊奶和牛奶挥发性游离脂肪酸(FFA)时,发现羊奶中癸酸(C<sub>100</sub>)含量远高于牛奶中,是影响羊奶风味的主效成分;Chilliard等<sup>[4]</sup>在研究羊奶脂类的合成与分解时,发现在甘油三酯的sn-3位置上有更高比例的C<sub>60</sub>~C<sub>100</sub>脂肪酸,且易被脂肪酶水解,直接影响羊奶的风味;Whetstone等<sup>[6]</sup>在研究羊奶奶酪风味时,表明辛酸(C<sub>80</sub>)和癸酸(C<sub>100</sub>)等是造成膻味的主要影响因素;Margrete等<sup>[8]</sup>在研究山羊饲养条件对脂肪、脂肪酸以及膻味的影响时,发现C<sub>60</sub>~C<sub>100</sub>是羊奶风味的主要影响因素。但这些研究以羊奶中总脂肪酸为基础,并未分离出奶中的游离脂肪酸(FFA)。本研究通过分析羊奶中游离脂肪酸(FFA)明确地揭示了游离脂肪酸(FFA)与羊奶膻味的关系。

### 2.3 羊奶中结合脂肪酸(CFA)与羊奶膻味的关系

对18个不同膻味强度的羊奶样品中结合脂肪酸(CFA)进行检测,分析其与膻味强度的相关性,结果见表4和表5。

从表4可以看出,羊奶中结合脂肪酸(C<sub>40</sub>~C<sub>160</sub>)组成差异明显,其结合脂肪酸(CFA)中棕榈酸(C<sub>160</sub>)含量较高,达到185.040mg/mL;其次是肉豆蔻酸(C<sub>140</sub>)为66.732mg/mL、癸酸(C<sub>100</sub>)为59.993mg/mL、丁酸(C<sub>40</sub>)为41.344mg/mL、月桂酸(C<sub>120</sub>)为27.784mg/mL、辛

表4 羊奶中结合脂肪酸(CFA)的组成  
Table 4 Composition of conjugated fatty acids in goat's milk

样品 编号	CFA含量(mg/mL)						
	C <sub>40</sub>	C <sub>60</sub>	C <sub>80</sub>	C <sub>100</sub>	C <sub>120</sub>	C <sub>140</sub>	C <sub>160</sub>
S1	62.192±0.957	18.679±0.249	22.824±0.239	81.903±0.548	35.331±0.248	82.935±1.158	236.963±1.247
S2	47.381±2.557	15.237±0.339	18.774±0.358	67.732±1.297	29.659±1.077	72.172±3.658	193.528±13.127
S3	47.503±3.768	15.487±0.968	19.435±1.079	70.882±4.448	32.813±2.007	78.130±5.058	203.143±14.618
S4	48.019±2.497	27.186±1.019	9.175±0.689	31.213±2.748	15.276±1.228	37.580±2.848	100.584±8.338
S5	42.578±9.118	11.379±1.738	14.146±2.429	51.633±3.007	23.454±4.898	58.613±3.528	156.279±6.648
S6	45.112±3.946	12.579±2.788	15.725±3.788	54.932±1.447	25.525±3.798	59.757±2.677	157.227±8.247
S7	48.246±2.247	14.539±0.358	18.745±0.819	66.982±2.807	31.365±1.237	75.385±3.618	204.347±5.677
S8	36.546±4.318	13.520±1.499	16.986±1.898	61.154±2.118	28.558±3.487	63.821±2.568	178.120±4.647
S9	34.966±1.328	12.497±1.769	15.245±2.678	54.053±2.778	24.666±4.446	57.255±2.648	184.890±5.338
S10	42.407±3.647	17.159±0.759	21.576±1.188	77.015±2.548	35.987±1.917	83.655±3.789	225.592±3.878
S11	36.368±2.448	13.557±1.638	16.994±2.549	61.223±3.427	28.390±3.527	64.090±3.558	162.199±4.757
S12	34.922±2.537	9.869±1.489	15.115±2.128	53.944±2.037	24.565±3.776	57.327±3.029	184.973±4.776
S13	42.549±2.307	17.247±2.929	22.043±3.338	77.521±2.937	36.034±2.997	84.653±3.668	225.482±5.396
S14	35.897±3.188	12.347±1.079	15.374±2.619	55.752±2.887	26.338±1.557	60.901±2.848	166.194±2.487
S15	35.330±2.117	10.872±2.739	13.087±2.429	45.776±2.448	20.110±2.528	48.023±3.519	124.101±4.559
S16	31.563±2.867	13.380±1.449	16.516±3.108	58.425±2.888	26.065±3.208	62.569±2.679	170.024±3.779
S17	33.301±3.897	16.580±1.889	20.036±2.899	72.475±3.128	30.586±2.627	80.000±5.779	230.630±3.769
S18	39.230±3.558	14.888±2.849	14.095±2.458	44.384±3.370	25.448±4.778	74.241±4.318	226.352±4.379
平均值	41.344±3.958	14.838±1.558	16.998±2.038	59.993±2.878	27.784±3.618	66.732±3.878	185.040±7.318

酸(C<sub>80</sub>)为16.998mg/mL和己酸(C<sub>60</sub>)为14.838mg/mL。羊奶中结合脂肪酸(CFA)以中链长度(C<sub>120</sub>~C<sub>160</sub>)为主,其含量达到279.556mg/mL,而短链(C<sub>40</sub>~C<sub>100</sub>)结合脂肪酸含量仅为132.174mg/mL。由于乙酸(C<sub>20</sub>)沸点较低且极易挥发,在衍生化时易损失,本实验中未检测到。对比表2和表4可以看出,羊奶中游离脂肪酸(C<sub>20</sub>~C<sub>160</sub>)含量远低于结合脂肪酸(CFA)含量,表明羊奶中的脂肪酸(FA)主要是以结合态形式存在。

表5 羊奶中结合脂肪酸(CFA)与膻味强度的相关性分析  
Table 5 Correlation between conjugated fatty acids and goaty flavor for goat's milk

结合脂肪酸 (CFA)	C <sub>40</sub>	C <sub>60</sub>	C <sub>80</sub>	C <sub>100</sub>	C <sub>120</sub>	C <sub>140</sub>	C <sub>160</sub>
相关系数	0.35	0.06	0.37	0.40	0.39	0.26	0.16

从表5可以看出,羊奶膻味与结合脂肪酸(CFA)的相关性较低,其癸酸(C<sub>10:0</sub>)、月桂酸(C<sub>12:0</sub>)、辛酸(C<sub>8:0</sub>)、丁酸(C<sub>4:0</sub>)、肉豆蔻酸(C<sub>14:0</sub>)、棕榈酸(C<sub>16:0</sub>)和己酸(C<sub>6:0</sub>)与羊奶膻味强度的相关系数分别为0.40、0.39、0.37、0.35、0.26、0.16和0.06。相关分析发现这些结合脂肪酸(CFA)与羊奶膻味强度均呈现出非显著性( $p>0.05$ ),表明羊奶中结合脂肪酸(CFA)与其膻味关系不大。羊奶中的脂肪酸(FA)绝大部分以甘油三酯的形式存在,对羊奶膻味贡献较小,只有当甘油三酯在脂肪酶作用下,分解形成游离脂肪酸(FFA)时,才会对羊奶膻味有一定的影响。

### 3 结论

利用气相色谱法对羊奶中短中链脂肪酸进行检

测,并对其脂肪酸(FA)组成与羊奶膻味强度进行相关性分析,发现羊奶膻味主要由其游离脂肪酸(FFA)引起,其中己酸(C<sub>6:0</sub>)、辛酸(C<sub>8:0</sub>)和癸酸(C<sub>10:0</sub>)是引起羊奶膻味的主要游离脂肪酸(FFA);肉豆蔻酸(C<sub>14:0</sub>)和棕榈酸(C<sub>16:0</sub>)对羊奶膻味也有一定作用。而羊奶中结合脂肪酸(CFA)与羊奶膻味关系不大。

### 参考文献

- [1] 顾浩峰,张富新,梁蕾,等. 山羊奶与牛奶和人奶营养成分的比较[J]. 食品工业科技,2012,33(8):369-373.
- [2] 李龙柱,张富新,贾润芳. 等. 不同哺乳动物乳中主要营养成分比较的研究进展[J]. 食品工业科技,2012,33(9):396-400.
- [3] 李时珍. 本草纲目[M]. 北京:人民卫生出版社,1982:258.
- [4] Chilliard Y, Ferlay A, Rouel J, et al. A review of nutritional and physiological factors affecting goat milk lipid synthesis and lipolysis[J]. Journal of Dairy Science, 1984, 67(10):2216-2223.
- [5] 齐强强. 发酵羊乳脂肪酸组成的动态变化分析及生物除膻技术研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2012.
- [6] Whetstine C M E, Karagul-Yuceer Y, Avsr Y K, et al. Identification and quantification of character aroma components in fresh chevre-style goat cheese [J]. Food Chemistry and Toxicology, 2003, 68(8):2441-2447.
- [7] 李林强, 咎林森. 西农萨能奶山羊如和荷斯坦牛乳挥发性游离脂肪酸组成比较及分子机理分析[J]. 食品与生物技术学报, 2011, 30(6):822-826.
- [8] Eknas M, Havrevoll Y, Volden H, et al. Fat content, fatty acid profile and off-flavours in goats milk-effects of feed concentrates with different fat sources during the grazing season

(下转第121页)

H最大吸收峰(-OCH<sub>2</sub>COOD),而在 $\delta=3.944\text{mg/L}$ 处则出现了典型的C<sub>2</sub>位取代的羧甲基中的H吸收信号峰(-NDCH<sub>2</sub>COOD),同时可看到 $\delta=4.821\text{mg/L}$ 的峰面积明显高于 $\delta=3.944\text{mg/L}$ 处的峰面积。这说明得到的羧甲基壳聚糖为N,O-羧甲基壳聚糖且以O-取代为主,相关数据与文献[18-20]报道的基本一致。N,O-羧甲基壳聚糖不但引进了亲水性的羧甲基基团,改善了水溶性,同时还保留了氨基基团,使之既带有阴离子电荷,也带有阳离子电荷,增加了羧甲基壳聚糖对蔗汁中带电胶体的吸附范围和电中和性能,提高了澄清效能。

### 3 结论

采用微波辐射技术,以壳聚糖为原料、氯乙酸(CA)为改性剂制备羧甲基壳聚糖的工艺条件为: $m_{\text{NaOH}}:m_{\text{CTS}}=5:1$ ,微波功率600W,辐射时间12min, $m_{\text{CA}}:m_{\text{CTS}}=6:1$ ,此时甘蔗混合汁的脱色率和清混汁纯度差分别达50.45%和1.63%;通过对比亚硫酸法澄清工艺的实际生产数据,认为羧甲基壳聚糖可以取代SO<sub>2</sub>作为糖用澄清剂。

通过SEM、FT-IR和<sup>1</sup>H-NMR分析,可以确定改性后的壳聚糖发生了羧甲基化反应,反应产物为N,O-羧甲基壳聚糖。改性后的羧甲基壳聚糖改善了水溶性,增加了羧甲基壳聚糖对蔗汁中带电胶体的吸附范围和电中和性能,提高了对蔗汁的澄清效能和适用性。本研究为探索无硫糖生产新工艺提供依据。

### 参考文献

- [1] 黄永春,谢清若,孔红星,等.壳聚糖-聚合氯化铝复合絮凝剂对糖浆脱色的研究[J].食品工业科技,2007,28(8):112-114.
- [2] Majeti N V Ravi Kumar. A review of chitin and chitosan applications[J]. Reactive & Functional Polymers, 2000, 46: 1-27.
- [3] 陆冬梅,杨连生.壳聚糖絮凝剂处理亚硫酸法糖厂混合汁的实验研究[J].食品工业科技,2003,24(1):36-37.
- [4] 梁平,赖凤英,金鑫,等.壳聚糖絮凝剂处理榨季粗糖浆的实验研究[J].广西蔗糖,2003,33(4):26-27,36.
- [5] 黄玉南,黄俊生,徐晓燕,等.复合型澄清脱色剂的开发及应用研究[J].甘蔗糖业,2008(1):42-43.

- [6] 王卫东,许时婴.羧甲基壳聚糖的制备及其在黑莓果汁澄清中的应用[J].食品科学,2008,29(3):241-244.
- [7] Wan N W S, Liang K H. Adsorption of gold(III) ions onto chitosan and N-carboxymethyl chitosan: equilibrium studies[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1999, 38(4): 1411-1414.
- [8] Fujiwara K, Ramesh A, Maki T, et al. Adsorption of platinum(IV), palladium(II) and gold(III) from aqueous solutions onto L-lysine modified crosslinked chitosan resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1-2): 39-50.
- [9] 吴勇,黎碧娜.羧甲基壳聚糖的制备及应用研究进展[J].香料香精化妆品,2001,4(2):17-18.
- [10] 徐云龙,冯屏,钱秀珍,等.微波合成羧甲基壳聚糖[J].华东理工大学学报,2003,29(4):380-383.
- [11] 谯志勇,李明春,辛梅华,等.微波辐射在壳聚糖化学改性中的应用研究进展[J].化工进展,2009,28(3):412-417.
- [12] 胡宗智,邹隽,付建科,等.微波技术在壳聚糖制备中的应用研究进展[J].化学工程师,2007,136(1):46-49.
- [13] 李塘,郑长庚.甘蔗制糖化学管理分析方法[M].广州:中国轻工总会甘蔗糖业质量监督检测中心,1995:27-53.
- [14] 陈维钧,许斯欣.甘蔗制糖原理与技术(第一分册)[M].北京:中国轻工业出版社,2001:106-107.
- [15] 吴友吉,宋庆平,李庆海.高取代度羧甲基壳聚糖的制备[J].合成化学,2006,14(5):506-509.
- [16] 张惠欣,尹静,黎钢,等.羧甲基壳聚糖的微波合成与阻垢性能研究[J].工业水处理,2008,28(12):39-42.
- [17] 罗序燕,朱传华,李伟红,等.超声波合成羧甲基壳聚糖及表征[J].江西理工大学学报,2009,30(2):10-13.
- [18] 蔡照胜,王锦堂,杨春生,等.羧甲基壳聚糖合成条件的优化及产物结构表征[J].江苏化工,2004,32(2):27-30.
- [19] Zhao Zhi Ping, Wang Zhi, Wang Shi Chang, et al. A novel N, O-carboxymethyl amphoteric chitosan/poly(ethersulfone) composite MF membrane and its charged characteristics[J]. Desalination, 2002(144): 35-39.
- [20] Mi F L, Shyu S S, Chen C T, et al. Porous chitosan microsphere for controlling the antigen release of Newcastle disease vaccine: preparation of antigen-adsorbed microsphere and *in vitro* release[J]. Biomaterials, 1999, 20(17): 1603-1612.

(上接第116页)

- [J]. Animal Feed Science and Technology, 2009, 152: 112-122.
- [9] 刘宁,张振,任皓威,等.气相色谱法测定牛乳脂肪酸前处理方法的优化[J].东北农业大学学报,2014,45(2):60-67.
- [10] 葛武鹏,李元瑞,陈瑛,等.牛、羊乳及其制品的脂肪酸组成分析[J].西北农林科技大学学报,2008,36(7):173-178.
- [11] Maroteau C, Palhiere T, Larroque H, et al. Genetic parameter estimation for major milk fatty acids in alpine and saanen primiparous Goats[J]. Journal of Dairy Science, 2014, 97(5): 3142-3155.
- [12] 曹艳红,罗军,王海滨,等.奶山羊初乳短、中链脂肪酸组成研究[J].中国乳品工业,2006,34(9):12-15.
- [13] 晏慧莉.羊奶脂肪酸与羊奶膻味关系的研究[D].西安:陕西师范大学,2014.

- [14] De Jong C, Badings H T. Determination of free fatty acids in milk and cheese Procedures for extraction, clean up, and capillary gas chromatographic analysis[J]. Journal of High Resolution Chromatography, 1990, 13: 94-98.
- [15] Kaluzny M A, Duncan L A, Merritt M V, et al. Rapid separation of lipid classes in, high yield and purity using bonded phase columns[J]. Journal of Lipid Research, 1985, 26: 135-140.
- [16] Hilton C, Deeth H C. Lipoprotein lipase and lipolysis in milk[J]. International Dairy Journal, 2006, 16: 555-562.
- [17] 帕克,亨莱因.特种乳技术手册[M].北京:化学工业出版社,2010:24-46.