

实验技术与方法

基于SPME-GC-MS技术结合电子鼻电子舌分析不同热处理牛乳风味的差异

许凌云¹,刁钢²,石小亮³,杨倩¹,王铁龙¹

(1. 中国检验检疫科学研究院,北京 100176;2. 丽水学院,浙江 丽水 323020;

3. 沈阳农业大学,辽宁 沈阳 110161)

摘要:目的 探究不同热处理牛乳即巴氏杀菌乳、超高温瞬时(UHT)灭菌乳和蒸汽浸入式(INF)杀菌乳的香气品质差异。方法 利用固相微萃取-气相色谱-质谱联用法(SPME-GC-MS)对三种热处理牛乳的挥发性风味组分进行鉴定,并结合电子鼻和电子舌对不同热处理牛乳的风味进行更直观的区别。结果 GC-MS技术共检测出热处理牛乳中53种挥发性风味化合物,主要是由13种醛类、10种脂肪酸类、9种醇类、7种酮类和3种内酯类组成。其中巴氏杀菌乳以辛酸、癸酸等脂肪酸类和壬醛、癸醛等醛类为主;INF杀菌乳中以辛酸、癸酸、乙酸等脂肪酸类为主,其次是辛醛、壬醛等醛类和糠醇、2-乙基-1-己醇等醇类;UHT灭菌乳则是以2-庚酮、2-壬酮和2-十一酮等酮类为主,其次是辛酸、己酸等脂肪酸类和丙醛、壬醛等醛类,然后是 δ -癸内酯和 δ -十二内酯等内酯类。电子鼻对不同热处理牛乳有明显不同响应,主成分分析(PCA)前两主成分可以很好地区分不同热处理牛乳的挥发性风味物质,传感器W5S、W1S、W1W和W2S对牛乳气味影响最大。电子舌结果表明不同热处理牛乳在鲜味和口感浓厚程度上差异显著,且PCA分析前两主成分可以完全区分不同热处理牛乳。结论 SPME-GC-MS结合电子鼻电子舌技术可以很好地用于区分不同热处理牛乳的香气品质。

关键词:牛乳;气相色谱-质谱法;电子鼻;电子舌;风味物质

中图分类号:R155

文献标识码:A

文章编号:1004-8456(2023)01-0055-10

DOI:10.13590/j.cjfh.2023.01.009

Analysis of flavor difference of milk with electronic nose and electronic tongue based on SPME-GC-MS

XU Lingyun¹, DIAO Gang², SHI Xiaoliang³, YANG Qian¹, WANG Tielong¹

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China; 2. Lishui University, Zhejiang Lishui 323020, China; 3. Shenyang Agricultural University, Liaoning Shenyang 110161, China)

Abstract: Objective To explore the difference in aroma quality of different heat-treated milk, including pasteurized milk, ultra-high temperature instantaneous sterilized (UHT) milk and infusion technology sterilized (INF) milk.

Methods The volatile flavor components of three kinds of heat-treated milk were identified by solid-phase microextraction gas chromatography mass spectrometry (SPME-GC-MS), and the flavor of different heat-treated milk were also distinguished by electronic nose and electronic tongue. **Results** A total of 53 volatile compounds were identified, mainly including 13 aldehydes, 10 fatty acids, 9 alcohols, 7 ketones and 3 lactones. The major volatile compounds of pasteurized milk were octanoic acid, decanoic acid, nonanal and decanal; that of INF milk were octanoic acid, decanoic acid, acetic acid, octanal, nonanal, furfural and 2-ethyl-1-hexanol; that of UHT milk were 2-heptanone, 2-nonanone, 2-undecanone, octanoic acid, hexanoic acid, propanal, nonanal, followed by δ -decalactone and δ -dodecalactone. The responses of the electronic nose to different milk differed significantly. The first two principal components in principal component analysis (PCA) could well distinguish the volatile flavor compounds of different milk. The sensors W5S, W1S, W1W and W2S played major roles in the flavor of milk. The e-tongue results showed that there were significant differences in umami and richness, and the first two principal components of PCA could completely distinguish different milk. **Conclusion** SPME-GC-MS combined with

收稿日期:2021-12-23

基金项目:河北省重点研发计划项目(20327113D);河北省重点研发计划项目(21327117D)

作者简介:许凌云 女 硕士研究生 研究方向为食品热处理、HACCP体系 E-mail:15227831802@163.com

通信作者:王铁龙 男 高级工程师 研究方向为食品热处理、HACCP体系 E-mail:36924431@qq.com

electronic nose and electronic tongue can be used to distinguish the aroma quality of different heat-treated milk.

Key words: Milk; GC-MS; electronic nose; electronic tongue; flavor substances

牛乳中含有人体所需的多种蛋白质、脂肪和维生素等物质,因其营养丰富、口感鲜美受到广大消费者的喜爱^[1]。随着社会的发展、人们生活品质的提高,牛乳的消费量也在逐年递增。凯度消费者指数中国城市家庭样组数据表明,截至2021年6月18日的过去24周,液态乳品整体销售额同比增长7.7%。但由于生牛乳中含有大量的病原菌,因此对生牛乳进行有效灭菌是乳制品加工过程中重要的生产环节^[2]。目前,市面上常见的牛乳热处理方法主要有巴氏杀菌法(Pasteurization)和超高温瞬时灭菌法(Ultra-high temperature instantaneous sterilized, UHT 灭菌法)。巴氏杀菌法一般是在72℃~85℃的温度下,持续杀菌15s来达到杀菌的目的^[3]。UHT 灭菌法是将连续流动的牛乳快速加热到135℃~140℃的条件下,杀菌3~4s来达到灭菌的一种方法^[4]。蒸汽浸入式杀菌技术(Infusion technology sterilized, INF 杀菌法)作为一项新型热处理技术,其是使牛乳在145℃~158℃的条件下杀菌处理小于0.1s,王象欣等^[5]研究发现,该项新技术对 α -乳铁蛋白、 β -乳球蛋白和乳铁蛋白的热损伤程度低于UHT 灭菌,与巴氏杀菌相当;冷藏条件下,产品的保质期可达21d,货架期高于巴氏杀菌乳。INF 杀菌技术不仅能减少热处理对蛋白质的损伤,还能最大限度地保留牛乳中的天然活性蛋白。目前国内外关于 INF 杀菌牛乳中风味物质的研究较少,因而确定 INF 杀菌方法对牛乳风味物质的影响,并与常规热处理方法进行对比研究,对牛乳热处理方法的改进与创新具有重要发展意义。

牛乳的风味物质是指牛乳经过化学反应产生具有特有风味的化学物质,主要包括游离脂肪酸类、内酯类、酮类、醛类、醇类、酯类、含硫化合物和芳香及杂环类等有机物^[6]。目前关于牛乳制品中风味物质的研究很多,如:依胜男等^[7]利用固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(Solid-phase microextraction gas chromatography mass spectrometry, SPME-GC-MS)探究热处理对牛乳挥发性风味物质的影响,结果表明随着热处理强度的增大,风味物质种类也随之增多,其中醛类、酮类和内酯类相对含量增加明显。张晓梅等^[8]通过 SPME-GC-MS 技术在奶牛乳中共鉴定出17种风味物质,主要是酮类、酸类和醛类;在水牛乳中鉴定出16种挥发性风味物质,主要是酮类、芳香族及萜烯类、酸类和醛类;在牦牛乳中鉴定出37种物质,主要是酮类、酸类、芳香族及萜烯类、

酯类、醛类和内酯类。

电子鼻通过模拟人类嗅觉,能对食品进行快速识别和检测复杂风味及成分,具有快速、客观和准确等优势^[9],其主要是由样品处理系统、检测系统及数据处理系统3个部分组成。程宏桢等^[10]通过 GC-MS、GC-O (Gas chromatography-olfactometry, GC-O) 结合电子鼻评价百香果原果汁及其发酵后的果汁酒和全果酒中的香气特征,结果显示电子鼻结合主成分分析(Principal component analysis, PCA)可将香果原果汁、果汁酒和全果酒进行区分。电子舌是由味觉传感器、信号采集系统和模式识别系统3部分组成^[11-13],其能对样品的酸味、苦味、涩味、咸味、鲜味和甜味等基本味觉指标进行定量分析,能够反映样品整体信息^[14-18]。刘泓等^[19]利用电子舌检测结合多元统计分析对种间畜禽骨蛋白肽的滋味特征数据进行定量分析判别,结果显示电子舌结合 PCA 分析可以有效区分畜禽骨蛋白肽的种间差异。因此本文将 SPME-GC-MS 技术和电子鼻、电子舌相结合,利用 SPME-GC-MS 技术探究3种热处理牛乳中主要风味物质差异性,并结合电子鼻、电子舌技术,利用 PCA 分析和雷达分析图谱对3种热处理牛乳的风味物质的差异进行更深层次的研究,从而为我国牛乳制品的风味评定和品质鉴赏提供理论依据和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料

厂家提供奶源相同的巴氏杀菌全脂乳(S1)、UHT 灭菌全脂乳(S2)和 INF 杀菌全脂乳(S3)。

1.2 主要仪器与试剂

7890B-5977A 型气相色谱-质谱联用仪、DB-WAX 型毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μ m),美国 Agilent 公司;SHJ-1AB 磁力搅拌水浴锅,长沙毫厘科技有限公司;SPME 装置的手柄、固定搭载装置及50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 萃取头,美国 Supelco 公司;PNE3 型电子鼻、SA-402B 味觉分析系统(以下均简称电子舌),北京盈盛恒泰科技有限公司。

氯化钠(分析纯)、氦气(纯度99.999%)、正构烷烃(C₇~C₄₀, 色谱纯),美国 o2si smart solutions 公司;2-甲基-3-庚酮(色谱纯),美国 Sigma 公司。

1.3 方法

1.3.1 3种热处理牛乳挥发性风味物质的测定

参考王姣等^[20]的方法。利用固相微萃取法对牛

乳样品进行前处理。取 10 g 样品置于 40 mL 顶空瓶中,加入 1 g 氯化钠、1 μL 质量浓度为 0.816 mg/mL 的内标物 2-甲基-3-庚酮和磁力搅拌子,密封好的顶空瓶等待加热平衡和萃取吸附。

1.3.1.1 SPME 条件

50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头在 250 °C 老化 0.5 h。密封好的顶空瓶放入 50 °C 水浴锅中加热平衡 20 min 后,将老化好的 SPME 萃取头插入顶空瓶中,萃取吸附 30 min 后,等待 GC 进样。每个样品均做 3 次平行。

1.3.1.2 GC 条件

萃取吸附后的 SPME 萃取头解吸时间 5 min。毛细管柱的型号是 30 m×0.25 mm,0.25 μm 的 DB-WAX 柱,以氦气作为载气,设置恒定流速为 1.2 mL/min。色谱柱的升温程序为:起始柱温为 35 °C,溶剂延迟 3 min,以 5 °C/min 升温到 210 °C,保持 1 min;然后以 10 °C/min 升到 230 °C,保持 1 min;采用不分流模式。

1.3.1.3 MS 条件

电子电离(Electron ionization, EI)源,电子能量 70 eV;进样口温度为 250 °C,离子源温度为 230 °C,四极杆温度为 150 °C;全扫描模式,质量扫描范围是 35~350 m/z。

1.3.1.4 定性与定量分析

利用 NIST14 谱库和计算化合物的保留指数(Retention intention, RI)来定性化合物。RI 值的计算是将正构烷烃 C₇~C₄₀与样品牛乳在相同的色谱条件下得出 GC 保留时间,根据公式计算待测化合物 i 的保留指数($t_n < t_i < t_{n+1}$)。

$$RI = 100 \times n + \frac{100(t_i - t_n)}{t_{n+1} - t_n}$$

式中:RI—保留指数; t_i —样品 i 的保留时间, min; n —碳原子数; t_{n+1} —碳原子数为 $n+1$ 的正构烷烃的保留时间, min; t_n —碳原子数为 n 的正构烷烃的保留时间, min。

内标半定量法计算每种挥发性化合物的含量,单位是 μg/kg。

1.3.2 电子鼻传感器的测定

参考任敏等^[21]的方法。准确称取 10 g 牛乳和 1 g 氯化钠于 40 mL 顶空瓶内,将密封好的顶空瓶置于 50 °C 的水浴锅内平衡 25 min,随后插入电子鼻探头测定牛乳中香气成分。电子鼻的相关参数如下:采样间隔 180 s,冲洗时间 60 s,调零时间 10 s,检测时间 150 s,载气流速 300 mL/min,进样流速 300 mL/min。电子鼻传感器于 145 s 后趋于稳定,选取 146、147、148 s 为信息采集时间。每个牛奶样

品重复 6 次。电子鼻传感器响应类型见表 1。

表 1 电子鼻传感器对不同物质的响应类型

Table 1 Electronic nose sensors corresponding to different types of volatile substances

阵列序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	芳香成分,苯类
2	W5S	灵敏度大,对氮氧化物很灵敏
3	W3C	芳香成分灵敏,氨类
4	W6S	主要对氢化物有选择性
5	W5C	短链烷烃芳香成分
6	W1S	对甲基类灵敏
7	W1W	对硫化物灵敏
8	W2S	对醛酮类灵敏
9	W2W	芳香成分,对有机硫化物灵敏
10	W3S	对长链烷烃灵敏

1.3.3 电子舌测定

参考任敏等^[21]的方法。利用电子舌技术对牛乳样品的酸味、苦味、涩味、苦味的回味、涩味的回味、鲜味、口感浓厚程度、咸味和甜味这 9 种属性进行检测。取 40 mL 牛乳样品用于检测。

电子舌检测条件:各样品溶液和试剂溶液温度保持室温。味觉传感器和陶瓷参比电极共清洗 222 s,平衡 30 s,样品测量 30 s,回味测量 30 s。每个牛乳样品重复 4 次。电子舌传感器响应类型见表 2,其中 CAO 酸味传感器可测酸味,COO 苦味传感器可测苦味和苦味的回味,AE1 涩味传感器可测涩味和涩味的回味,AAE 鲜味传感器可测鲜味和由鲜味导致的口感浓厚程度,CTO 咸味传感器可测咸味,GL1 甜味传感器可测甜味。

表 2 电子舌传感器对不同物质的响应类型

Table 2 Electronic tongue sensors corresponding to different types of volatile substances

阵列序号	传感器名称	性能描述
1	CAO	对酸味灵敏,可测酸味
2	COO	对苦味灵敏,可测苦味和苦味的回味
3	AE1	对涩味灵敏,可测涩味和涩味的回味
4	AAE	对鲜味灵敏,可测鲜味和由鲜味导致的口感浓厚程度
5	CTO	对咸味灵敏,可测咸味
6	GL1	对甜味灵敏,可测甜味

1.4 统计学分析

利用统计学 SPSS 22.0 分析软件对电子鼻、电子舌传感器采集的原始数据进行分析,Panel check 结合 Excel 对电子鼻、电子舌数据进行主成分分析和雷达分析图谱。

2 结果

2.1 3 种热处理牛乳主要挥发性风味化合物的分析

本实验借助 SPME 技术萃取吸附巴氏杀菌乳、UHT 灭菌乳和 INF 杀菌乳中风味物质,并结合 GC-MS 技术对这些风味物质进行分析和比较,结果如

表3所示。牛乳经过不同热处理后,其风味物质的数量和总含量存在明显差异。其中巴氏杀菌乳中主要风味化合物是脂肪酸类和醛类,INF杀菌乳中主要风味物质是脂肪酸类、醛类和醇类,而UHT灭菌乳则是以酮类、脂肪酸类、醛类和内酯类化合物为主。除了风味物质的种类存在明显差异外,热处

理牛乳中同一类风味化合物中,其含量也存在明显差异。如UHT灭菌乳中辛酸含量、内酯类物质总含量、酮类和醇类物质总含量均>INF杀菌乳>巴氏杀菌乳,而醛类物质的总含量则随着热处理强度的增大而减少,通过上述变化规律可以显著区分不同热处理牛乳风味的差异。

表3 巴氏杀菌乳、UHT灭菌乳和INF杀菌乳的化合物定量结果
Table 3 Quantitative results of pasteurized milk, UHT milk and INF milk

化合物	RI参考值		含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
	文献值	计算值	S1	S2	S3
酸类					
乙酸	1 440	1 420	0.71±0.00	2.95±0.32	1.96±0.09
甲酸	1 520	1 502	—	—	1.65±0.41
丙酸	1 523	1 530	—	—	0.13±0.00
丁酸	1 610	1 590	0.60±0.08	5.26±0.59	1.62±0.07
己酸	1 826	1 800	1.18±0.11	13.92±1.45	2.05±0.59
辛酸	2 030	2 000	1.97±0.42	18.28±1.95	3.12±1.26
壬酸	2 143	2 103	—	0.30±0.01	0.18±0.03
癸酸	2 256	2 279	1.65±0.40	9.70±1.28	2.41±0.79
苯甲酸	2 412	2 450	0.35±0.04	—	1.00±0.06
十二酸	2 458	2 500	0.46±0.16	1.91±0.23	0.88±0.13
种类总计	10		7	7	10
含量总计			6.92±1.21	52.32±5.83	15.00±3.43
内酯类					
δ -辛内酯	1 924	1 905	—	0.81±0.21	0.69±0.00
δ -癸内酯	2 194	2 200	0.50±0.03	4.44±0.05	1.00±0.23
δ -十二内酯	2 426	2 400	—	2.66±0.11	—
种类总计	3		1	3	2
含量总计			0.50±0.03	7.91±0.37	1.69±0.23
酮类					
2-丁酮	945	950	—	7.54±0.70	—
2-戊酮	980	1 000	—	5.75±0.24	—
2-庚酮	1 182	1 180	—	55.36±1.47	2.51±0.46
2-辛酮	1 285	1 270	—	1.28±0.08	—
2-壬酮	1 390	1 400	1.88±0.10	41.87±1.96	1.94±0.37
2-十一酮	1 543	1 550	—	14.20±0.97	1.96±0.44
2-十三酮	1 809	1 800	—	2.43±0.09	—
种类总计	7		1	7	3
含量总计			1.88±0.10	128.43±5.51	6.41±1.27
醛类					
丙醛	762	770	—	5.77±0.21	—
己醛	1 035	1 008	0.56±0.00	1.64±0.12	1.15±0.31
庚醛	1 184	1 200	—	—	0.33±0.00
辛醛	1 289	1 270	1.59±0.06	1.74±0.31	2.08±0.01
壬醛	1 391	1 400	17.08±1.61	5.01±0.71	5.88±1.08
反-2-辛烯醛	1 492	1 440	0.17±0.00	—	0.19±0.03
糠醛	1 461	1 470	—	0.93±0.15	0.33±0.00
癸醛	1 498	1 500	4.99±0.51	4.85±0.12	—
苯甲醛	1 520	1 530	1.43±0.00	4.10±0.01	—
反式肉桂醛	1 631	1 650	0.18±0.02	—	0.42±0.01
十二醛	1 711	1 700	—	0.62±0.00	—
十三醛	1 824	1 800	—	0.30±0.02	—
肉桂醛	1 996	2 000	—	0.92±0.04	—
种类总计	13		7	10	7
含量总计			26.00±2.20	25.88±1.69	10.38±1.44
醇类					
糠醇	1 199	1 200	—	0.51±0.09	0.58±0.00
1-戊醇	1 255	1 260	—	—	0.20±0.00
1-辛醇	1 388	1 390	0.29±0.01	—	0.08±0.00
1-辛烯-3-醇	1 430	1 430	—	0.40±0.01	0.33±0.00
2-乙基-1-己醇	1 487	1 500	—	—	0.48±0.06
反-2-壬烯-1-醇	1 713	1 700	—	—	0.13±0.01

续表 3

化合物	RI 参考值		含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
	文献值	计算值	S1	S2	S3
十二醇	1 972	2 000	0.23±0.00	2.13±0.12	0.69±0.00
十四醇	2 177	2 200	—	0.33±0.07	0.14±0.00
十六醇	2 218	2 202	—	0.38±0.01	—
种类总计	9		2	5	8
含量总计			0.52±0.01	3.75±0.30	2.63±0.07
酯类					
丁酸丁酯	1 196	1 200	0.50±0.01	—	—
己酸乙酯	1 223	1 200	0.58±0.00	—	—
己酸丁酯	1 388	1 390	0.15±0.00	—	—
种类总计	3		3	0	0
含量总计			1.23±0.01	0	0
含硫化合物					
二甲基砒	1 866	1 900	0.11±0.00	0.50±0.01	0.38±0.01
种类总计	1		1	1	1
含量总计			0.11±0.00	0.50±0.01	0.38±0.01
芳香及杂环类化合物					
甲苯	1 042	1 000	2.45±0.03	10.22±0.41	1.43±0.12
苯乙烯	1 202	1 230	1.71±0.06	1.51±0.15	0.50±0.00
2-戊基咪喃	1 240	1 253	—	0.25±0.02	—
苯甲腈	1 561	1 590	0.91±0.16	1.31±0.11	—
长叶烯	1 577	1 600	—	2.77±0.18	—
苯并噻唑	1 588	1 620	—	0.74±0.02	—
苯酚	2 000	2 030	0.12±0.00	0.51±0.08	0.34±0.05
种类总计	7		4	7	3
含量总计			5.19±0.26	17.31±0.97	2.27±0.17

2.1.1 挥发性风味化合物组成

3 种热处理牛乳中共检测到 53 种挥发性化合物,包括脂肪酸类 10 种、内酯类 3 种、酮类 7 种、醛类 13 种、醇类 9 种、酯类 3 种、含硫化合物 1 种和芳香及杂环类化合物 7 种。其中巴氏杀菌乳中检测到 26 种风味物质,INF 杀菌乳中 34 种风味物质,UHT 灭菌乳中 40 种风味物质。由此可知,随着热处理强度的增大,牛乳中风味物质的种类也随之增加,这与依胜男等^[7]研究结论一致。其中 INF 杀菌乳中风味物质总数量少于 UHT 灭菌乳,说明杀菌温度升高,风味物质的数量并没有随之增加。牛乳经过热处理后产生了多种风味物质,主要包括脂肪酸类、酮类、醛类和醇类等风味物质,如乙酸、辛酸、2-壬酮、2-庚酮、辛醛、壬醛和十二醇等。其中巴氏杀菌乳以辛酸、癸酸等脂肪酸类和壬醛、癸醛等醛类为主;INF 杀菌乳中以辛酸、癸酸、乙酸等脂肪酸类为主,其次是辛醛、壬醛等醛类和糠醇、2-乙基-1-己醇等醇类;UHT 灭菌乳则是以 2-庚酮、2-壬酮和 2-十一酮等酮类为主,其次是辛酸、己酸等脂肪酸类和丙醛、壬醛等醛类,然后是 δ -癸内酯和 δ -十二内酯等内酯类。

2.1.2 脂肪酸类化合物

脂肪酸类化合物主要是由乳脂肪的甘油三酯发生水解反应生成,因其阈值较低,且具有奶香、油脂风味,故其是牛乳中具有代表性的一类风味化合

物^[22],如常见的乙酸和丁酸就有偏酸的奶油味^[7],己酸和辛酸等在适宜浓度下则口感浓厚,能呈现出浓厚的奶油香气^[23]。3 种热处理牛乳中脂肪酸类化合物的种类较多,如巴氏杀菌乳中检索出 7 种脂肪酸类化合物,占巴氏杀菌乳中风味物质总数的 26.9%。INF 杀菌乳中共检测出 10 种脂肪酸类物质,占其总化合物数量的 29.4%。UHT 灭菌乳中有 7 种脂肪酸类物质,占其总数的 17.5%。3 种热处理牛乳中,均能检出乙酸、丁酸、己酸、辛酸、癸酸和十二酸这 6 种脂肪酸类化合物,但个别脂肪酸类物质的含量存在较大差别,如巴氏杀菌乳中辛酸含量是 1.97 $\mu\text{g}/\text{kg}$,INF 杀菌乳中辛酸含量是 3.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$,UHT 灭菌乳中则高达 18.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。由此可见,脂肪酸数量可以区分不同热处理牛乳类型。此外,辛酸含量的差异也能明显区分 3 种不同热处理牛乳。

2.1.3 内酯类化合物

内酯类化合物通常是加热后羟基化的脂肪酸经环化反应生成^[24],油脂香气和奶油香气是内酯类化合物的主要特征风味^[8]。3 种热处理牛乳中共检索出 3 种内酯类化合物,其中巴氏杀菌乳中仅发现了 δ -癸内酯这 1 种内酯类物质,INF 杀菌乳中是 δ -辛内酯和 δ -癸内酯这 2 种,而 UHT 灭菌乳中则检测出了 δ -辛内酯、 δ -癸内酯和 δ -十二内酯这 3 种内酯类化合物,由此可见,热处理温度的升高促进了内酯类化合物的形成,通过内酯类化合物的数量也可

以区分3种热处理牛乳。除了种类上的差异外,UHT灭菌乳中内酯类化合物的总含量也远高于巴氏杀菌乳和INF杀菌乳。这与郭本恒^[25]得到的结论一致:内酯类物质是形成UHT灭菌乳中最主要的风味化合物之一。此外,内酯类化合物与滋气味、风味密切相关,极低的内酯含量就能赋予牛乳良好的风味。如 δ -辛内酯具有桃子香气, δ -癸内酯具有椰子般香气, δ -十二内酯则能赋予牛乳以水果般甜香,这些良好的香气对提高牛乳的感官享受起到了积极作用。

2.1.4 酮类化合物

酮类化合物主要有两种生成途径:天然存在于生牛乳中或饱和脂肪酸/ β -酮酸通过氧化脱羧在高温环境中生成。酮类物质因其风味特别、感知阈值低,是牛乳制品中典型的挥发性风味化合物^[26-27]。如常见的2-庚酮和2-壬酮就呈现奶香、甜香风味^[26],2-丁酮和2-戊酮则具有果香甜味^[28]。3种热处理牛乳中共检测出7种酮类物质,其中UHT灭菌乳中7种,INF杀菌乳中3种,而巴氏杀菌乳中仅检索出2-壬酮这唯一的酮类化合物。除了种类上的差异外,3种热处理牛乳的酮类物质的总含量也存在明显差异。UHT灭菌乳中酮类物质总含量是128.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$,INF杀菌乳是6.41 $\mu\text{g}/\text{kg}$,而巴氏杀菌乳仅1.88 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。由此可见:牛乳中酮类物质的种类和总含量均存在明显差异,可以显著区分3种不同热处理牛乳。

2.1.5 醛类化合物

3种热处理牛乳中共检索出13种醛类化合物,其中巴氏杀菌乳中7种,INF杀菌乳中7种,UHT灭菌乳中则有10种醛类物质。部分醛类化合物只能通过一种热处理牛乳检索发现,如丙醛、十二醛、十三醛和肉桂醛只能在UHT灭菌乳中检索发现,而庚醛也只能通过INF杀菌乳中被检索出。此外随着杀菌温度的升高,醛类物质的总含量也随之减少,其中巴氏杀菌乳中醛类物质总含量是26.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$,UHT灭菌乳中是25.88 $\mu\text{g}/\text{kg}$,INF杀菌乳中醛类物质总含量仅为10.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$,这可能是因为醛类物质在高温热处理下生成了其他风味物质。壬醛作为3种热处理牛乳中均存在的化合物,其能表现出新鲜味^[28]。苯甲醛作为巴氏杀菌乳和UHT灭菌乳中均存在的化合物,其呈现出苦杏仁味和焦味,具有果香、坚果香韵,这对巴氏杀菌乳和UHT灭菌乳的整体良好风味的形成具有重要作用。

2.1.6 醇类化合物

醇类化合物阈值较高,除非是在不饱和状态或者是以高浓度存在时,才会对牛乳的风味做出贡献

献^[29]。3种热处理牛乳中,巴氏杀菌乳中检测出2种醇类化合物,UHT灭菌乳中5种,INF杀菌乳中8种。除了醇类化合物数量上的差异外,3种热处理牛乳中醇类物质的总含量也存在明显区分。巴氏杀菌乳中醇类物质的总含量是0.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$,INF杀菌乳中是2.63 $\mu\text{g}/\text{kg}$,而UHT灭菌乳中则是3.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。由此可见,随着热处理强度的增加,3种热处理牛乳中醇类物质的种类和总含量均有明显差异。糠醇作为UHT灭菌乳和INF杀菌乳中均存在的风味物质,其能为牛乳贡献焦糖香气。

2.2 电子鼻分析3种热处理牛乳气味成分

利用PEN3电子鼻分析3种热处理牛乳中挥发性风味特征。电子鼻可以有效且全面地获取热处理牛乳中挥发性风味化合物的信息^[30],图1中不同颜色代表不同热处理牛乳。W5S、W1S、W1W和W2S这4个传感器对热处理牛乳的响应值都较大,表明热处理牛乳中氮氧化合物、甲基类化合物、含硫化合物、醇类、醛酮类风味特征明显,这与SPME-GC-MS结果相一致:热处理牛乳中主要风味物质是醛类、脂肪酸类、醇类、酮类和含硫化合物。其中WS5传感器(灵敏度大,对氮氧化合物很灵敏)的响应值相差较大,说明3种热处理牛乳中氮氧化合物存在明显差异。除上述4个传感器外,其余6个传感器对各自的成分响应值几乎重叠,说明3种热处理牛乳在这6个传感器性能中无明显区分。3种热处理牛乳中,巴氏杀菌乳和INF杀菌乳的雷达分析图谱几乎重叠,说明这两种热处理牛乳的主要挥发性化合物基本相似,这与SPME-GC-MS检测结果相一致:巴氏杀菌乳和INF杀菌乳中主要风味物质均是脂肪酸类和醛类。

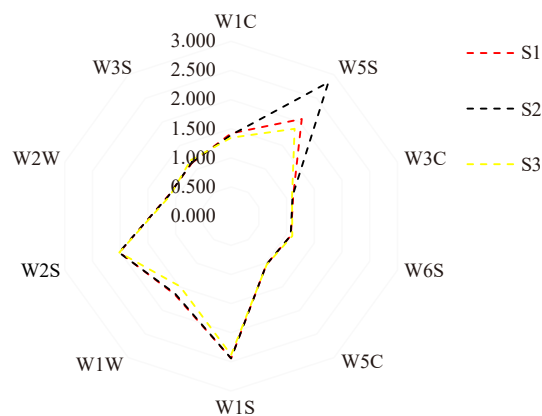


图1 牛乳的电子鼻雷达图分析图谱

Figure 1 Radar map analysis of milk by electronic nose

主成分分析是一种把多个指标转化为少数几个关键指标或者是降维的一种多元数理统计方法^[31-32],关键指标保留了原有指标的大部分信息,把

复杂的问题简单化。从图 2 中可以看出,第一、二主成分的贡献率分别是 77.0% 和 23.0%,总贡献率大于 80%,说明这两个主成分基本能够表征牛乳样品的大部分特征^[33-34]。由图 2 可知,W5S(灵敏度高,对氮氧化合物很灵敏)和 W2S(对醛酮类灵敏)与 S2(UHT 灭菌乳)相靠近,说明氮氧类化合物和酮类醛类对 UHT 灭菌乳整体风味的形成具有重要作用

用;W6S(主要对氢化物有选择性)和 W3S(对长链烷烃灵敏)与 S3(INF 杀菌乳)相靠近,说明长链烷烃类物质对 INF 杀菌乳整体风味的形成具有重要作用;W3C(芳香成分灵敏)与 S1(巴氏杀菌乳)相靠近,说明芳香类物质对巴氏杀菌乳整体风味的形成具有重要作用。由此可见:电子鼻的雷达分析图谱和 PCA 分析均能很好地区分 3 种热处理牛乳。

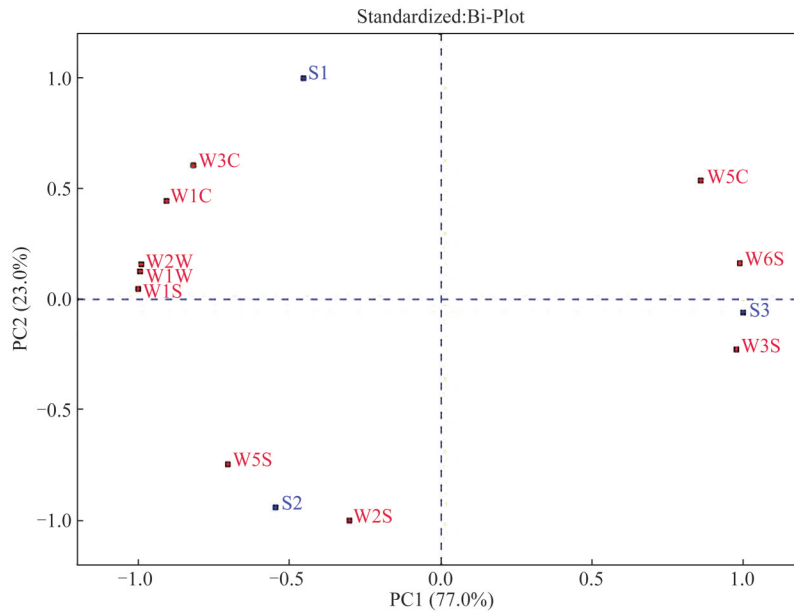


图 2 牛乳电子鼻主成分分析图

Figure 2 Principal component analysis of electronic nose by milk

2.3 电子舌分析 3 种热处理牛乳滋味成分

SA-402B 电子舌有酸味、苦味、涩味、鲜味、咸味和甜味这 6 个传感器,根据 3 种热处理牛乳在 6 个传感器上的响应值绘制出雷达分析图谱,图 3 中不同颜色代表不同热处理牛乳。由图 3 可知,3 种热处理牛乳中酸味(sourness)、涩味(astringency)、苦味的回味(aftertaste-B)、涩味的回味(aftertaste-A)和咸味(saltiness)这 5 个传感器响应值均不大于 0,表明这 5 种滋味对热处理牛乳的影响很小。3 种热处理牛乳中甜味的响应值均最大且 3 个甜味响应值几乎一样大,这表明 3 种热处理牛乳甜度相近,这可能是由于 3 种牛乳的乳源相同,热处理对牛乳中糖含量损伤较小。此外,巴氏杀菌乳和 INF 杀菌乳的鲜味和口感浓厚程度几乎重叠,且均大于 UHT 灭菌乳,这可能是由于巴氏杀菌乳和 INF 杀菌乳中辛酸含量接近,辛酸在适宜的浓度下口感浓厚,奶香味十足。由上可知,3 种热处理牛乳中,巴氏杀菌乳和 INF 杀菌乳滋味相似,这与电子鼻雷达分析图谱和 SPME-GC-MS 分析结果相同:巴氏杀菌乳和 INF 杀菌乳的主要风味物质均是脂肪酸类和醛类。

由图 4 可知,第一、二主成分的贡献率分别是 88.9% 和 11.1%,总贡献率大于 80%,说明这两个主

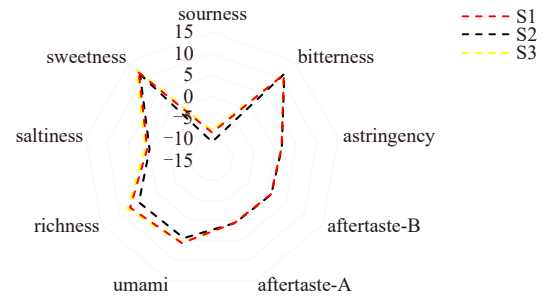


图 3 牛乳的电子舌雷达图分析图谱

Figure 3 Radar map analysis of milk by electronic tongue

成分能够表征牛乳样品的大部分特征^[33-34]。由图 4 可知,S3 代表的 INF 杀菌乳位于第二象限,S1 代表的巴氏杀菌乳位于第三象限,S2 代表的 UHT 灭菌乳位于第四象限,由此可见,3 种热处理牛乳可以通过 PCA 分开,说明这 3 种热处理牛乳存在滋味差异。

3 结论

本实验利用 SPME-GC-MS 技术结合电子鼻/电子舌探究 3 种热处理方法(巴氏杀菌法、UHT 灭菌法和 INF 杀菌法)对牛乳风味物质及感官品质的影响。结果表明,GC-MS 技术共检测出热处理牛乳中 53 种挥发性风味成分,主要是由 13 种醛类、10 种

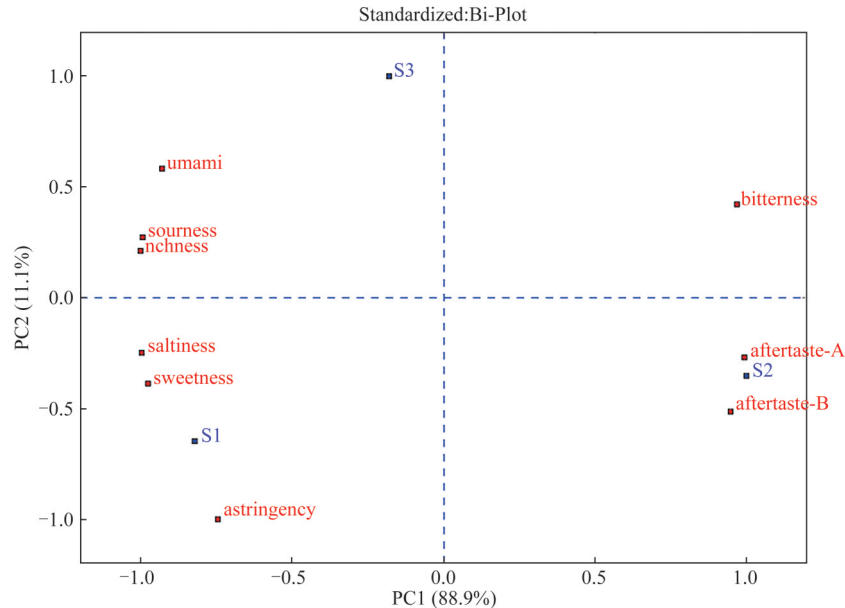


图4 牛乳电子舌主成分分析图

Figure 4 Principal component analysis of electronic tongue by milk

脂肪酸类、9种醇类、7种酮类和3种内酯类组成。牛乳经不同热处理后风味物质存在明显差异,可以根据风味物质的数量和总含量进行区分。其中巴氏杀菌乳以辛酸、癸酸等脂肪酸类和壬醛、癸醛等醛类为主;INF杀菌乳中以辛酸、癸酸、乙酸等脂肪酸类为主,其次是辛醛、壬醛等醛类和糠醇、2-乙基-1-己醇等醇类;UHT灭菌乳则是以2-庚酮、2-壬酮和2-十一酮等酮类为主,然后是辛酸、己酸等脂肪酸类和丙醛、壬醛等醛类,其次是 δ -癸内酯和 δ -十二内酯等内酯类。电子鼻对不同热处理牛乳有明显不同响应,主成分分析前两主成分可以很好地区分不同热处理牛乳的挥发性风味物质,传感器W5S、W1S、W1W和W2S对牛乳气味影响最大。电子舌结果表明不同热处理牛乳在鲜味和口感浓厚程度上差异显著,且主成分分析前两主成分可以完全区分不同热处理的牛乳。综上,GC-MS结合电子鼻、电子舌技术可以为不同热处理牛乳的风味物质及感官品质的区分提供理论依据和数据支撑。

参考文献

- [1] 毋思敏,于森,孙二娜,等.基于电子鼻与电子舌建立牛奶货架期预测模型[J].食品科学,2022,43(10):302-307.
WU S M, YU M, SUN E N, et al. The establishment of shelf life prediction model of milk based on electronic nose and electronic tongue[J]. Food Science, 2022, 43(10): 302-407.
- [2] 李勇,夏骏,徐国茂,等.不同灭菌工艺和贮存条件对牛奶品质的影响[J].江西畜牧兽医杂志,2016(1):14-16.
LI Y, XIA J, XU G M, et al. Effects of different sterilization techniques and storage conditions on milk quality[J]. Jiangxi Journal of Animal Husbandry & Veterinary Medicine, 2016(1): 14-16.
- [3] 杨姗姗,丁瑞雪,史海粟,等.热处理条件对巴氏杀菌乳风味品质的影响[J].食品科学,2020,41(24):131-136.
YANG S S, DING R X, SHI H S, et al. Effects of different heat treatment conditions on the flavor of pasteurized milk[J]. Food Science, 2020, 41(24): 131-136.
- [4] 陈晓玲.乳品超高温杀菌工艺研究[J].中国食物与营养,2012,18(9):40-44.
CHEN X L. UHT technologies for dairy products[J]. Food and Nutrition in China, 2012, 18(9): 40-44.
- [5] 王象欣,张秋梅,魏雪冬,等.不同类型热处理方式对牛乳品质的影响[J].中国乳品工业,2019,47(4):20-23.
WANG X X, ZHANG Q M, WEI X D, et al. Effect of different types of heat treatment on milk quality[J]. China Dairy Industry, 2019, 47(4): 20-23.
- [6] 顾小卫,赵国琦,郭鹏,等.牛奶风味影响因素的研究进展[J].乳业科学与技术,2010,33(2):95-98,90.
GU X W, ZHAO G Q, GUO P, et al. Research progress of the effect factors in flavor of milk[J]. Journal of Dairy Science and Technology, 2010, 33(2): 95-98, 90.
- [7] 依胜男,芦晶,逢晓阳,等.热处理对牛乳美拉德反应程度及挥发性成分的影响[J].食品科学,2021,42(14):9-15.
YI S N, LU J, PANG X Y, et al. Effect of heat treatment on Maillard reaction degree and volatile components of milk[J]. Food Science, 2021, 42(14): 9-15.
- [8] 张晓梅,全令君,迟雪露,等.奶牛乳、水牛乳与牦牛乳的挥发性风味物质分析[J].食品研究与开发,2017,38(18):126-131.
ZHANG X M, TONG L J, CHI X L, et al. Analysis of volatile flavor components of cattle milk, buffalo milk and yak milk[J]. Food Research and Development, 2017, 38(18): 126-131.
- [9] 兰会会,胡志和.电子鼻技术在乳品生产与质量控制中的应用[J].食品科学,2010,31(17):467-471.
LAN H H, HU Z H. Progress in the applications of electronic nose in dairy production and quality control[J]. Food Science, 2010, 31(17): 467-471.
- [10] 程宏桢,蔡志鹏,王静,等.基于GC-MS、GC-O和电子鼻技术

- 评价百香果酒香气特征[J]. 食品科学, 2021, 42(6): 256-264.
CHENG H Z, CAI Z P, WANG J, et al. Combined use of GC-MS, GC-O and electronic nose technology to evaluate the aroma characteristics of passion fruit wine[J]. Food Science, 2021, 42(6): 256-264.
- [11] 杜瑞超, 王优杰, 吴飞, 等. 电子舌对中药滋味的区分辨识[J]. 中国中药杂志, 2013, 38(2): 154-160.
DU R C, WANG Y J, WU F, et al. Discrimination of traditional Chinese medicinal materials with different tastes based on electronic tongue[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2013, 38(2): 154-160.
- [12] 王闽予, 朱德全, 邓淙友, 等. 电子舌技术在中药行业的应用现状[J]. 湖南中医杂志, 2015, 31(2): 169-171.
WANG M Y, ZHU D Q, DENG C Y, et al. Application status of electronic tongue technology in Chinese medicine industry [J]. Hunan Journal of Traditional Chinese Medicine, 2015, 31(2): 169-171.
- [13] 王莉, 惠延波, 王瞧, 等. 电子舌系统结构及其检测技术的应用研究进展[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2012, 33(3): 85-90.
WANG L, HUI Y B, WANG Q, et al. Electronic tongue system and application research on detection technology thereof [J]. Journal of Henan University of Technology: Natural Science Edition, 2012, 33(3): 85-90.
- [14] 曹煌, 张铁军, 张静雅, 等. 基于电子鼻和电子舌技术的辛味中药气-味的表征研究[J]. 中草药, 2016, 47(11): 1962-1967.
CAO H, ZHANG T J, ZHANG J Y, et al. Characterization of smell and taste of pungent-taste herbs based on electronic nose and electronic tongue [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2016, 47(11): 1962-1967.
- [15] 陆晨浩, 王曦如, 仲梦涵, 等. 基于 GC-MS 和电子感官技术分析发芽对黑麦茶风味的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(10): 192-197.
LU C H, WANG X R, ZHONG M H, et al. Effects of germination on the flavor of rye tea as evaluated by GC-MS and electronic sensor techniques [J]. Food Science, 2020, 41(10): 192-197.
- [16] 邓龙, 刘雄飞, 刘贤标, 等. GC-MS-O 结合电子鼻对橄榄油挥发性成分的分析与鉴别[J]. 中国食品学报, 2019, 19(5): 276-286.
DENG L, LIU X F, LIU X B, et al. GC-MS-olfactometry combined with an electronic nose analysis volatile flavour compounds of olive oil [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(5): 276-286.
- [17] 拱健婷, 王佳宇, 李莉, 等. 基于电子鼻气味指纹图谱与 XGBoost 算法鉴别姜黄属中药[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(24): 5375-5381.
GONG J T, WANG J Y, LI L, et al. Identification of Curcuma herbs using XGBoost algorithm in electronic nose odor fingerprint [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2019, 44(24): 5375-5381.
- [18] 拱健婷, 赵丽莹, 徐东, 等. 电子鼻联合支持向量机建立苦杏仁不同炮制品及走油程度快速判别模型[J]. 中国中药杂志, 2020, 45(10): 2389-2394.
GONG J T, ZHAO L Y, XU D, et al. Discrimination of Armeniacae Semen Amarum from different processed products and various rancidness degrees by electronic nose and support vector machine [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2020, 45(10): 2389-2394.
- [19] 刘泓, 郭玉杰, 陈永凯, 等. 基于电子舌检测快速判别不同物种禽骨蛋白肽[J]. 食品科学, 2022, 43(4): 127-134.
LIU H, GUO Y J, CHEN Y K, et al. Rapid discrimination of bone peptides from different livestock and poultry species using electronic tongue [J]. Food Science, 2022, 43(4): 127-134.
- [20] 王姣, 许凌云, 张晋华, 等. SPME-GC-MS 和 GC-O 鉴定 3 种不同生产工艺马苏里拉奶酪的特征香气物质[J]. 食品科学, 2020, 41(18): 210-217.
WANG J, XU L Y, ZHANG J H, et al. Identification of characteristic aroma substances of three different mozzarella cheeses by solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry [J]. Food Science, 2020, 41(18): 210-217.
- [21] 任敏, 多拉娜, 王帅, 等. 基于电子鼻和电子舌技术评价乳酸乳球菌对发酵乳风味品质的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21(1): 246-255.
REN M, DUOLANA, WANG S, et al. Effect of *Lactococcus lactis* on flavor quality of fermented milk based on electronic tongue and electronic nose [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(1): 246-255.
- [22] VALERO E, VILLAMIEL M, MIRALLES B, et al. Changes in flavour and volatile components during storage of whole and skimmed UHT milk [J]. Food Chemistry, 2001, 72(1): 51-58.
- [23] BIOLATTO A, GRIGIONI G, IRURUETA M, et al. Seasonal variation in the odour characteristics of whole milk powder [J]. Food Chemistry, 2007, 103(3): 960-967.
- [24] 马艳丽, 曹雁平, 郑福平, 等. 奶酪的风味组分研究进展[J]. 中国乳品工业, 2013, 41(5): 36-39.
MA Y L, CAO Y P, ZHENG F P, et al. Review on the advancement of cheese flavor components [J]. China Dairy Industry, 2013, 41(5): 36-39.
- [25] 郭本恒. 乳品化学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 71-77.
GUO B H. Dairy chemistry [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2001: 71-77.
- [26] LICÓN C C, HURTADO DE MENDOZA J, MAGGI L, et al. Optimization of headspace sorptive extraction for the analysis of volatiles in pressed ewes' milk cheese [J]. International Dairy Journal, 2012, 23(1): 53-61.
- [27] FERNÁNDEZ-GARCÍA E, CARBONELL M, GAYA P, et al. Evolution of the volatile components of ewes raw milk Zamorano cheese. Seasonal variation [J]. International Dairy Journal, 2004, 14(8): 701-711.
- [28] 王万厚, 母智深. UHT 热处理对牛奶中风味物质的影响[J]. 中国乳品工业, 2012, 40(4): 36-38, 50.
WANG W H, MU Z S. Effect of UHT treatment on volatile compounds in milk [J]. China Dairy Industry, 2012, 40(4): 36-38, 50.
- [29] 王艳芳, 杨瑞金, 赵伟, 等. 高压脉冲电场对牛奶中风味物质的影响[J]. 食品科学, 2009, 30(11): 43-46.
WANG Y F, YANG R J, ZHAO W, et al. Comparative study of

- effects of pulsed electric field (PEF) and ultra-high temperature (UHT) processing on flavor compounds in milk [J]. Food Science, 2009, 30(11): 43-46.
- [30] TIGGEMANN L, BALLEEN S C, BOCALON C M, et al. Electronic nose system based on polyaniline films sensor array with different dopants for discrimination of artificial aromas [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2017, 43: 112-116.
- [31] 唐会周, 明建. 5种市售脐橙果实香气成分的主成分分析 [J]. 食品科学, 2011, 32(20): 175-180.
TANG H Z, MING J. Principal components analysis of aroma components of marketed navel oranges from five varieties [J]. Food Science, 2011, 32(20): 175-180.
- [32] 唐启义, 冯明光. DPS数据处理系统: 实验设计、统计分析及数据挖掘[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- TANG Q Y, FENG M G. DPS data processing system: experimental design, statistical analysis and data mining [M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [33] MO X L, XU Y, FAN W L. Characterization of aroma compounds in Chinese rice wine Qu by solvent-assisted flavor evaporation and headspace solid-phase microextraction [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(4): 2462-2469.
- [34] 张芳, 詹萍, 周文杰, 等. GC-MS结合PCA探究不同加工方式对香梨汁风味品质影响 [J]. 现代食品科技, 2017, 33(12): 255-261.
ZHANG F, ZHAN P, ZHOU W J, et al. Effects of different processing methods on the flavor and quality of Korla pear juice evaluated by GC-MS combined with PCA [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(12): 255-261.

《中国食品卫生杂志》2023年征稿征订启事

《中国食品卫生杂志》创刊于1989年,由中华人民共和国国家卫生健康委员会主管,中华预防医学会、中国卫生信息与健康医疗大数据学会共同主办,刊号:ISSN 1004-8456/CN 11-3156/R,邮发代号:82-450,月刊,国内公开发行。本刊是2008、2011、2017、2020版中文核心期刊,中国科学引文数据库核心刊(C刊),中国科技核心期刊,中国精品科技期刊。中国知网(CNKI)全文收录。2020年版影响因子1.553,在预防医学领域影响力指数排名第8(8/86)。曾连续多年获得中华预防医学会优秀期刊一等奖。

刊登范围:食品卫生领域的科研方法及成果,检验检测技术(包括化学分析技术、微生物检验技术、毒理学方法),有毒有害物质的监测、评估、标准的研究,监督管理措施及方法,应用营养等。

主要栏目:专家述评、论著、研究报告、实验技术与方法、监督管理、调查研究、食品安全标准及监督管理、风险监测、风险评估、应用营养、食源性疾病、综述及国际标准动态。

刊发周期:审稿通过后一般在2个月左右刊出。对具有创新性的优秀论文开通绿色通道,加急审稿、优先发表。

欢迎投稿、欢迎订阅。

投稿网址: <http://www.zgspws.com>

订 阅:2023年《中国食品卫生杂志》。每期定价40元,全年480元。

订阅方式可以通过以下:

- 1、杂志官方网站订阅(详情见官网 www.zgspws.com、可咨询购买过刊)。
- 2、通过邮局订阅,邮发代号82-450。
- 3、通过杂志淘宝店,微信公众号线上购买(详情请扫描以下二维码关注)。

地 址:北京市朝阳区广渠路37号院2号楼802室

《中国食品卫生杂志》编辑部

电 话:010-52165596 邮政编码:100021 E-mail: spws462@163.com



杂志公众号



杂志淘宝店



杂志微店