

# 贮藏期间不同杀菌乳风味和理化性质的变化

孟繁宇<sup>1</sup>, 韩兆盛<sup>1</sup>, 姚欢<sup>2</sup>, 赵爽<sup>2</sup>, 乔琳雅<sup>2</sup>, 王蓓<sup>\*1</sup>

(1. 北京工商大学 食品与健康学院, 北京 100048; 2. 君乐宝乳业集团有限公司, 河北 石家庄 050221)

**摘要:** 牛奶杀菌是牛奶加工过程中重要的一环。不同的杀菌方式会改变牛奶的风味和理化性质, 从而影响牛奶产品的货架期以及消费者的喜好程度。作者对原料乳、高温短时巴氏杀菌乳 (HTST 乳) 以及浸入式杀菌乳 (INF 乳) 在 4 °C 贮藏期间理化性质、挥发性化合物以及感官变化进行了研究。在理化性质方面, INF 乳在贮藏 30 d 后 pH 显著下降, 粒径及黏度显著上升 ( $P < 0.05$ )。此外, 通过顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法 (HS-SPME-GC-MS) 以及气相色谱-嗅觉测量法 (GC-O) 对 3 组牛奶样品中的关键风味化合物进行定性和半定量分析, 检测出 50 种挥发性化合物, 其中通过 GC-O 法测出 24 种化合物。另外, 一些酮、醇、内酯类化合物仅在 INF 乳中测出, 如 2-壬酮、2-丁醇、 $\delta$ -十二内酯等。此外, 感官评价中 INF 乳的甜度和奶香味较 HTST 乳评分更好, 但回味也更重。HTST 乳和 INF 乳蒸煮味均较轻。牛奶中醛类化合物总量与感官评价结果相关性较强。该研究结果为原料乳、HTST 乳和 INF 乳的合理贮藏提供了科学依据。

**关键词:** 牛奶; 巴氏杀菌; 浸入式杀菌; 挥发性化合物; 风味; 理化性质

中图分类号: TS 252.1 文章编号: 1673-1689(2023)03-0038-10 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2023.03.005

## Changes of Flavour and Physio-Chemical Properties of Different Sterilized Milk

MENG Fanyu<sup>1</sup>, HAN Zhaosheng<sup>1</sup>, YAO Huan<sup>2</sup>, ZHAO Shuang<sup>2</sup>, QIAO Linya<sup>2</sup>, WANG Bei<sup>\*1</sup>

(1. School of Food and Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 2. Junlebao Dairy Group Co., Ltd., Shijiazhuang 050221, China)

**Abstract:** Milk sterilization is essential in milk processing. Different sterilization methods can change the flavour and physico-chemical properties of milk, thus affecting the shelf-life of milk products and consumer preferences. In this study, the physicochemical properties, volatile compounds, and sensory evaluation of raw milk, high-temperature short-time pasteurized milk (HTST milk), and milk treated by infusion technology (INF milk) during storage at 4 °C were studied. The study of physico-chemical properties of INF milk showed that its pH decreased significantly, while the particle size and viscosity increased significantly after 30 days storage ( $P < 0.05$ ). In addition, the key flavour compounds in three groups of milk samples were qualitatively and semi-quantitatively analyzed by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) and gas chromatography-olfactory measurement (GC-O). There

收稿日期: 2022-09-13

基金项目: 北京市博士后国际交流引进项目。

\* 通信作者: 王 蓓 (1981—), 女, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事乳制品风味分析方面的研究。E-mail: wangbei@th.btbu.edu.cn

were 50 volatile compounds detected in milk by HS-SPME-GC-MS, of which 24 could be also detected by GC-O. Among them, some ketones, alcohols, lactones were only measured in INF milk, such as 2-nonanone, 2-butanol, and  $\delta$ -dodecanol. Moreover, the sweetness and milky flavour of INF milk in sensory evaluation were better than those of HTST milk, however, the aftertaste of INF milk was also heavier. Both HTST milk and INF milk had light cooking flavour. The total concentration of aldehyde in milk was strongly correlated with the sensory evaluation. The results could provide a scientific basis for the rational storage of raw milk, HTST milk, and INF milk.

**Keywords:** milk, pasteurization, infusion sterilization, volatile compounds, flavour, physio-chemical properties

牛乳的理化性质和风味变化是限制牛奶货架期与影响牛奶销售的重要因素。牛乳的理化性质,例如 pH、黏度、粒径、物理稳定性等在贮藏期间变化会影响牛乳的风味和口感,有出现脂肪上浮、沉淀、凝胶、酸包、涨包等质量问题的可能性<sup>[1]</sup>。牛乳中的风味物质主要由具有滋味和气味的活性成分组成,这些物质多数是牛乳中蛋白质、脂肪、乳糖 3 大类物质降解、代谢生成的最终产物。牛乳的风味主要是通过挥发性成分与鼻腔内嗅觉上皮受体的相互作用来感知。这些挥发性成分主要可以归纳为两大类:一类是烃、醇、醛、酮、酸、酯、内酯等简单化合物,另一类是含氧、硫、氮原子的杂环化合物,如吡喃及其衍生物和噻吩及其衍生物等<sup>[2-3]</sup>。

热杀菌是有效延长牛奶保质期的方法,不同的杀菌工艺会影响牛乳的理化性质和风味<sup>[2]</sup>。目前乳品工业上最常见的两种杀菌工艺为高温短时(high-temperature short-time, HTST, 72~75 °C, 15 s)巴氏杀菌和超高温瞬时(ultra-high temperature, UHT, 135~140 °C, 4~7 s)杀菌法<sup>[4]</sup>。相比 HTST 乳, UHT 杀菌乳具有无需冷藏、货架期长的特点,然而 UHT 杀菌乳对牛奶风味和营养的影响更大。因此,乳品工业界通过改良杀菌工艺来保证牛奶产品既营养美味又有较长的货架期<sup>[5]</sup>。浸入式(infusion technology, INF, 143~158 °C, 小于 0.2 s)杀菌技术是牛乳杀菌改良技术的一种,其在保留牛奶活性物质的同时,可以在 4 °C 下保存超 21 d<sup>[6-7]</sup>。这种新型杀菌技术对牛乳贮藏中风味和理化性质的影响目前仍在研究中<sup>[8-9]</sup>。

作者通过顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法(HS-SPME-GC-MS)以及气相色谱-嗅觉测量法(GC-O)测定了原料乳、HTST 乳、INF 乳在贮藏期间风味物质的变化情况,同时通过感官评价分析了牛

奶中 4 种味道(奶香味、甜味、回味和蒸煮味)的强度变化情况。此外,也检测了 3 种牛乳的理化性质,包括 pH、黏度、粒径以及物理稳定性(失稳系数)在贮藏期间的变化,为原料乳和杀菌乳的质量控制提供科学的数据支撑。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 仪器与试剂

氦气(纯度 99.999%):氦普北分公司产品;正构烷烃(C<sub>7</sub>~C<sub>40</sub>, 色谱纯):o2si Smart Solutions 公司产品;2-甲基-3-庚酮(色谱纯):Sigma 公司产品;正己烷(色谱纯):安耐吉化学产品。

7890B-5977A 型气相色谱-质谱联用仪:Agilent 公司产品;ODP3 嗅闻检测器:Gerstel 公司产品;DB-WAX 型毛细管柱(60 m×0.25 mm, 0.25 μm):Agilent 公司产品;FE28 数显 pH 计:Mettler-Toledo 仪器有限公司产品;LUMiSizer 稳定性分析仪:L.U.M.GmbH 公司产品;SALD-2300 激光衍射粒度仪:岛津公司产品;DV III 数字黏度计:Brookfield 公司产品。

### 1.2 牛奶取样、热加工与贮藏

新鲜原料乳取自牧场,快速冷却至 4 °C 运往乳品加工厂。牛乳中脂肪质量分数为 3.59%,蛋白质质量分数为 3.23%,总固体质量分数为 12.30%。

同批次原料乳分别进行了 HTST 和 INF 杀菌处理。巴氏杀菌的均质温度为 65 °C,一级均质压力和二级均质压力为 25.5 MPa,杀菌参数为 75 °C, 15 s。INF 杀菌处理的均质温度为 78 °C,一级均质压力和二级均质压力为 18.5 MPa,杀菌参数为 143~158 °C, 小于 0.2 s。每个杀菌方式均进行了平行处理。原料乳、HTST 乳和 INF 乳均于 4 °C 贮藏至各自保质期。

其中,原料乳于0、5 d 取样,HTST 乳于0、5、10 d 取样,INF 乳于0、5、10、15、20、30 d 取样。

### 1.3 理化性质测定

**1.3.1 pH** pH 由 FE28 数显 pH 计在室温条件下测定,每个样品测试 5 次取平均值。

**1.3.2 粒径** 粒径由激光衍射粒度仪测定。用蒸馏水将样品稀释 10 倍,在涡旋振荡器上振动 15 s 左右混匀,混匀后立即取适量样品于流通池内进行连续测量,每个样品测量 3 次。粒子折射率设为 1.45,精准率为 0.001。以中位粒径作为衡量样品颗粒大小的标准,并根据粒径分布图进一步分析。

**1.3.3 黏度** 黏度由 Brookfield DV III 数字黏度计在室温下测定。向样品池加入约 8 mL 样品,设定转子型号及转速。设定参数:转子转速 200 r/min,测定时间 4 min,取平均黏度为最终结果。每个样品测试 3 次取平均值。

**1.3.4 失稳系数** 失稳系数由 LUMiSizer 稳定性分析仪测定,用牛奶的透光率进行表征。0.4 mL 牛奶样品在温度为 25 °C、转速为 2 500 r/min、时间间隔为 30 s 的条件下观测 7 620 s。

### 1.4 风味化合物测定

**1.4.1 箭型固相微萃取法** 在顶空瓶中加入 10 g 样品乳及 1 g 氯化钠,用微量进样器吸取 1 μL 质量浓度为 0.816 mg/mL 的内标物 2-甲基-3-庚酮打入顶空瓶。设置水浴锅的温度为 45 °C,密封好的顶空瓶放入水浴锅中加热平衡 20 min 后,将 SPME arrow 的萃取头(DVB/CWR/PDMS, 1.1 mm×120 μm)插入顶空瓶,推出萃取纤维。待顶空吸附 30 min 后,缩回萃取纤维,并拔出萃取头,随后萃取头在 250 °C 的进样口解析 5 min。

**1.4.2 GC-MS 分析** GC 条件:毛细管柱为 DB-WAX 柱(60 m×0.25 mm,0.25 μm),以氦气作为载气,设置恒定流量为 1.2 mL/min。色谱柱的升温程序为:起始柱温 40 °C,以 7 °C/min 升温到 75 °C,然后以 2 °C/min 升到 150 °C,最后以 5 °C/min 升到 230 °C,维持 2 min。采用不分流模式。

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,扫描范围: $m/z$  35~350。

**1.4.3 定性定量分析** 利用 4 种方法对化合物定性,即:质谱法(MS)、保留指数法(RI)、嗅闻法(O)

以及标准化合物法(S)。MS 和 RI 定性的方法指:首先是在 NIST14 谱库中检索、对比化合物;然后计算化合物的保留指数并与文献中保留指数进行对比。将正构烷烃  $C_7\sim C_{40}$  与样品在相同的色谱条件下测定得出 GC 保留时间后,可根据以下公式计算待测化合物的保留指数。

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

式中: $R$  为保留指数; $t_i$  为样品  $i$  的保留时间; $n$  为碳原子数; $t_{n+1}$  为碳原子数是  $n+1$  的正构烷烃的保留时间, min; $t_n$  为碳原子数是  $n$  的正构烷烃的保留时间, min。

利用内标半定量法,根据化合物与内标物质的峰面积比值计算各挥发性风味化合物的质量分数。

嗅闻法是指将 GC-MS 与人体嗅闻相结合,用于嗅闻气味活性成分。通过 1.4.1 中的方法萃取牛乳样品中的风味化合物,为了避免气味物质的遗漏与损失,由 4 名通过专业培训的小组成员进行嗅闻,嗅闻人员记录嗅闻到的味道、强度以及时间。如果有两位或两位以上成员嗅闻到气味,则可以确定嗅闻到气味的时间。标准化合物法则是将嗅闻结果与该化合物的标准品进行对比,进一步确定化合物的气味。并列 4 种定性方法中,被两种及以上方法定性出的化合物。

### 1.5 感官评价

**1.5.1 样品制备** 为了保证牛乳达到最佳的感官评价条件,在评价之前需要将所有的牛奶样品放置在 15 °C 的恒温环境中。待温度达到要求后,每种牛乳取 10~15 mL 于感官评价杯子中,采用 3 位随机数为牛乳样品进行编号。为了防止牛乳发生光氧化等反应,应该在避光的情况下制备。在品尝完每个牛乳样品后,为小组成员提供漱口水和无盐饼干,用于冲洗和清洁口腔<sup>[10]</sup>。

**1.5.2 评价员选择** 选取 8 名专业的感官评价员,包括男性 2 名,女性 6 名,年龄 20~40 岁。这些感官评价员具有一定的乳制品专业知识,而且进行了有关感官属性评价的专业培训。当大多数感官评价员对同一样品的各项感官属性评分一致时才能达到培训的要求。

**1.5.3 感官评价内容** 因为原料乳不适合直接进行感官评价,感官评价员针对 HTST 乳与 INF 乳中奶香味、甜味、回味和蒸煮味这 4 个关键感官属性

进行了感官评价,评价属性及标准见表 1<sup>[11]</sup>。采用三分制对牛乳样品进行打分:0 表示无味道,1 表示稍微有点味道,2 表示有明显的味道,3 表示有强烈的味道。

表 1 牛奶感官评价标准

Table 1 Sensory evaluation standards of milk

序号	属性	参照物	评价标准
1	奶香味	重奶油	牛乳原本奶香味的强度
2	甜味	蔗糖溶液(质量分数 5%,溶于水)	牛乳本身甘甜味强度
3	回味	无	口腔残留味道的强度大小
4	蒸煮味	脱脂牛乳加热至 85℃维持 30 min 的味道强度	牛乳杀菌后具有的蒸煮味

## 1.6 数据处理

采用 OriginPro 2021b 软件进行单因素重复测量方差分析、相关性分析以及绘图。采用 Bonferroni 法进行事后多重比较,显著水平设定为 0.05。其中相关性分析以皮尔逊相关系数的热力图展现。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热加工与贮藏对牛奶理化性质的影响

作者对原料乳、HTST 乳和 INF 乳在贮藏期间的 pH、粒径、黏度和失稳系数进行了监测,见图 1。

如图 1(a)所示,经 INF 杀菌处理后牛奶的平均 pH(6.7)略高于 HTST 乳和原料乳 pH(约 6.6)。在贮藏期前 5 d,INF 乳、HTST 乳和原料乳 pH 无显著变化;而在 10~30 d,INF 乳的 pH 显著( $P<0.05$ )下降至 6.5,与先前报道一致<sup>[9]</sup>。pH 下降与牛奶中微生物生长相关,有研究表明需氧菌平板计数达  $1 \times 10^5$  CFU/mL 时,pH 显著下降<sup>[2]</sup>。

样品的平均粒径变化见图 1(b)。贮藏前,原料乳的平均粒径为  $(3.09 \pm 0.10)$   $\mu\text{m}$ ,在合理范围内<sup>[13-14]</sup>。由于经过均质,HTST 乳和 INF 乳的平均粒径小于原料乳,分别为  $(0.41 \pm 0.02)$   $\mu\text{m}$  和  $(0.57 \pm 0.01)$   $\mu\text{m}$ 。此外,单因素重复测量方差分析的结果显示,贮藏 30 d 后,INF 乳的粒径显著上升( $P<0.05$ )。刘海燕等在 UHT 乳中同样发现贮藏前 1 个月中粒径有上升的趋势<sup>[15]</sup>。这种现象的发生是因为牛奶中新均质的脂肪球不稳定,有共享酪蛋白聚集成簇的倾向;此外,4℃时,牛奶中的冷凝集素-免疫球蛋白 M 的凝

集能力强,可造成脂肪球的冷凝集现象<sup>[15]</sup>。

贮藏前,INF 乳和 HTST 乳的平均黏度略高于原料乳(2.35 mPa·s)(见图 1(c))。贮藏期间,各牛奶样品的黏度随时间增加而增加。储藏 30 d 后 INF 乳的平均黏度达 6.30 mPa·s。基于 UHT 乳的研究表明,黏度的增加与蛋白质水解有直接关系,并可能导致牛奶的凝胶化<sup>[16]</sup>。

失稳系数是衡量牛奶体系物理稳定性的重要指标。如图 1(d)所示,原料乳由于没有经过均质处理,失稳系数高,较易发生乳油分层、沉淀等现象;而 HTST 乳和 INF 乳由于经过均质,粒径(主要是乳脂肪)减小,乳脂肪的表面积增大,浮力升高<sup>[17]</sup>,从而体现为失稳系数低、稳定性好。此外,在各样品的保质期内,失稳系数变化不大。

### 2.2 热加工与贮藏对风味成分的影响

作者共检测出 50 种挥发性化合物,其中通过 GC-O 法测出 24 种化合物。挥发性化合物质量分数变化见表 2,定性方法见表 3。

在贮藏开始时,HTST 乳和 INF 乳中总的酸类物质质量分数少于原料乳。原料乳中的酸类物质质量分数可受多种因素影响,如季节、饲料、脂肪氧化等<sup>[18]</sup>。加工过程中这些酸类物质的风味有所损失。原料乳中酸类物质质量分数随储存时间延长而下降,HTST 乳和 INF 乳中酸类物质质量分数则呈波动趋势。在贮藏过程中暴露在在有氧或光照条件下的不饱和脂肪酸可进一步氧化生成醛类化合物,而 INF 乳中挥发性酸类物质质量分数的增加可能是部分脂肪水解为脂肪酸造成的。脂肪酸类化合物风味阈值低并且风味特征显著。一些常见的短链脂肪酸如丁酸、己酸等,在合适的质量分数范围内可以呈现出乳香味,而质量分数过高则会呈现出较强酸臭气味。尽管嗅闻时,大部分短链脂肪酸会有明显的酸味和臭味(见表 3),如乙酸呈醋酸味、庚酸呈腐酸味。但是,因牛乳中酸类物质质量分数低且存在其他风味化合物,因此在未分离前,牛乳的整体气味并未有酸臭味,相反呈乳香味。

酮类化合物风味特征明显、感知阈值低,是牛乳中典型的挥发性风味物质<sup>[9]</sup>。原料乳和 HTST 乳均有较多的 2-丙酮,而其他大部分酮类化合物,如 2-壬酮,2-庚酮、2-十一酮仅在 INF 乳中检测到,而 2-十三酮仅在 HTST 乳中检测到。INF 乳中 2-壬酮与 2-庚酮质量分数高于 HTST 乳的现象在先前的

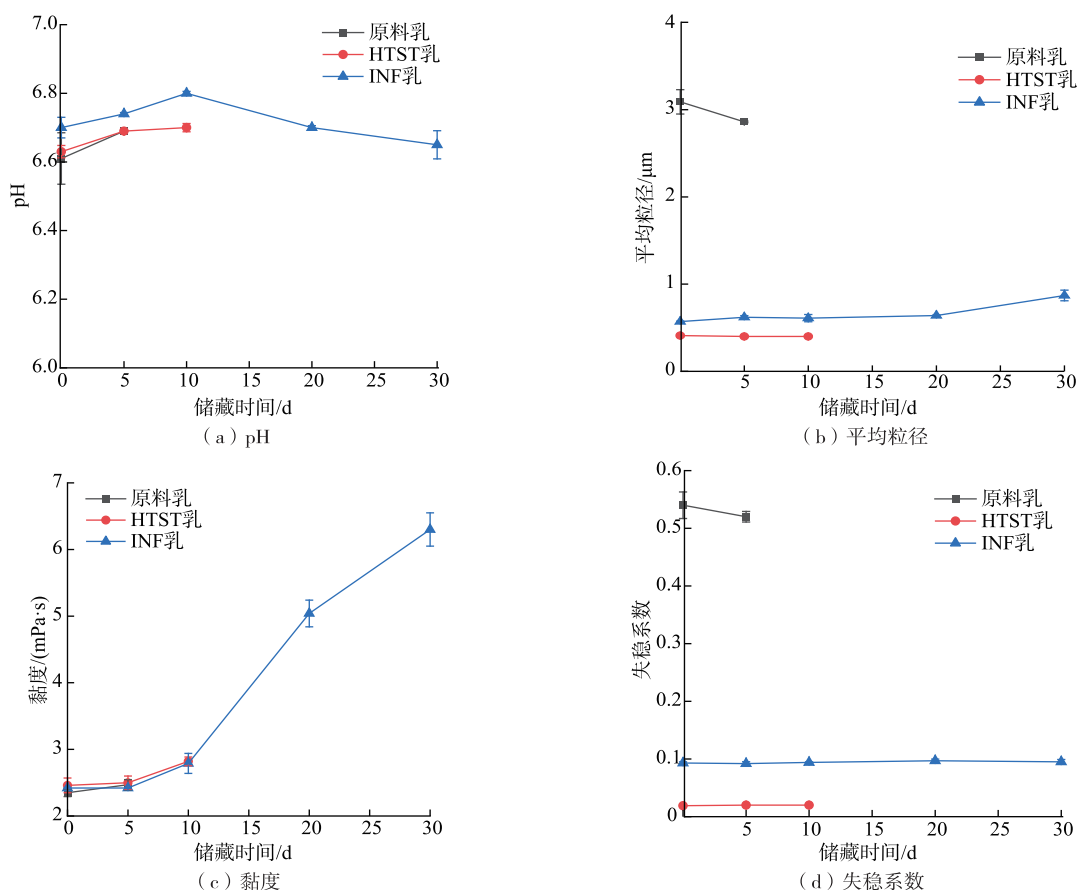


图1 牛奶样品在贮藏期间理化性质的变化

Fig. 1 Changes of physio-chemical properties of milk samples during storage

研究也有报道<sup>[8]</sup>。2-庚酮和2-壬酮也是产生氧化风味的重要化合物。如表3所示,2-壬酮的嗅闻结果为奶香味;2-庚酮的嗅闻结果为肥皂水味,而其在质量分数较低时呈水果香味。此外,一些酮类化合物的存在会影响牛奶的奶香味<sup>[20-21]</sup>。

就醛类化合物而言,HTST乳和INF乳中醛类物质的种类比原料乳多。壬醛作为重要的氧化风味化合物,热加工后其质量分数在牛乳中较高。在贮藏过程中,原料乳在贮藏5d后无醛类物质检出;HTST乳中己醛、辛醛、壬醛在0~5d质量分数升高,5~10d质量分数下降;INF乳中辛醛在30d内呈明显下降趋势。整体而言,总醛类物质质量分数在贮藏前5d明显下降。醇类化合物中,2-丁醇和十六醇仅在INF乳中检测到;2-乙基-1-己醇仅在HTST乳中检测到。

此外,牛奶中内酯类物质通常是由加热后羟基化的脂肪酸经环化反应生成,极低的内酯类化合物

即可赋予鲜乳良好的风味,如奶香味,但如果其质量分数过高,则会降低牛乳的感官品质<sup>[22]</sup>。该研究表明, $\delta$ -十二内酯仅在INF乳中检测到,而 $\delta$ -癸内酯在3种乳中均检测到,其中INF乳中质量分数较高。由于 $\delta$ -十二内酯的存在,第10天和第20天中,INF乳总内酯类物质质量分数较其他取样时间点高。

含硫化合物在原料乳贮藏中呈下降趋势,在HTST乳和INF乳贮藏的0~10d略有升高,而INF乳贮藏的第20和第30天,所有含硫化合物均未检测到。含硫化合物主要由含硫氨基酸形成,是蒸煮味的主要来源。原料乳中的含硫化合物与牛的生理因素、饲料、农场管理等有关<sup>[18]</sup>。蒸煮味的减弱可能是因为含硫化合物在贮藏期被氧化以及参与了与褐变产物的进一步反应<sup>[23]</sup>。在其他挥发性物质中,苯甲醛(杂环类)未在HTST乳中检测到,但存在于原料乳和INF乳中,且气味为苦杏仁味,可能对牛乳的感官品质产生影响。

表 2 贮藏期间牛奶样品挥发性化合物质量分数变化

Table 2 Changes of mass fraction of volatile compounds in milk samples during storage

风味物质	原料乳质量分数/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		HTST 乳质量分数/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )			INF 乳质量分数/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
	0 d	5 d	0 d	5 d	10 d	0 d	5 d	10 d	20 d	30 d
乙酸	19.23±0.35	3.01±0.02	3.94±0.53	14.35±3.69	5.71±0.16	3.73±0.54	3.86±1.00	10.70±1.26	8.32±1.35	3.71±0.84
丁酸	24.94±4.23	3.66±0.59	0.48±0.16	4.34±0.08	1.44±0.26	0.75±0.06	1.04±0.15	2.78±0.39	3.51±0.57	0.44±0.09
己酸	41.47±7.50	18.97±2.21	5.24±1.08	5.46±1.14	2.60±0.64	3.00±0.15	9.48±1.49	6.50±1.68	6.60±1.07	1.35±0.27
庚酸	3.69±0.73	—	—	—	—	—	—	—	—	—
辛酸	78.52±16.69	32.28±3.14	18.70±5.02	18.37±1.88	13.86±2.35	9.06±2.60	38.63±3.40	23.90±3.12	15.15±3.69	6.76±1.47
壬酸	5.21±0.79	3.72±0.06	0.92±0.16	3.37±0.44	—	0.37±0.04	2.52±0.37	—	—	—
癸酸	132.30±22.73	86.93±13.48	22.82±0.39	22.50±1.52	18.32±0.83	8.46±2.06	30.96±2.91	21.28±0.92	22.65±3.67	10.16±0.71
9-癸烯酸	2.89±0.02	1.35±0.35	—	—	—	—	—	—	—	—
十一酸	4.39±0.75	—	—	—	—	—	—	—	—	—
苯甲酸	14.59±0.34	—	2.32±0.15	8.77±2.41	4.74±1.51	2.45±0.41	2.51±0.14	4.02±1.08	—	10.16±0.91
十二酸	81.98±3.53	20.77±3.16	9.45±2.25	20.59±4.23	14.17±2.29	13.66±2.66	11.80±1.59	16.18±3.63	31.27±3.91	16.09±1.52
酸类物质总计	409.22±57.66	170.70±23.01	63.89±9.74	97.77±15.39	60.83±8.04	41.48±8.52	100.82±11.05	85.36±12.08	87.49±14.26	48.67±5.81
2-丙酮	45.38±16.27	12.94±3.11	25.14±4.29	53.12±3.96	26.05±5.43	—	1.99±0.03	1.57±0.26	1.94±0.28	—
2,3-丁二酮	—	—	42.66±5.95	—	—	—	55.47±11.36	—	—	—
2-庚酮	—	—	—	—	—	—	—	—	4.67±0.61	3.10±0.62
2-壬酮	—	—	—	—	—	—	2.89±0.18	—	—	2.44±0.21
2-十一酮	—	—	—	—	—	—	1.24±0.01	—	1.04±0.02	—
2-十三酮	—	—	—	—	5.89±1.61	—	—	—	—	—
酮类物质总计	45.38±16.27	12.94±3.11	67.80±10.24	53.12±3.96	31.94±7.04	—	61.59±11.58	1.57±0.26	7.66±0.91	5.55±0.83
乙醛	—	—	—	—	0.11±0.01	—	—	—	—	—
戊醛	—	—	—	—	—	—	—	1.25±0.02	—	—
己醛	2.24±0.56	—	—	1.42±0.23	—	—	—	—	0.43±0.07	—
庚醛	1.09±0.17	—	—	—	—	—	—	—	—	—
辛醛	—	—	1.92±0.33	2.48±0.31	—	1.97±0.01	0.94±0.08	0.91±0.22	0.67±0.10	—
壬醛	5.22±1.38	—	13.93±1.23	17.02±2.93	9.94±1.31	21.18±2.67	8.52±1.06	14.46±0.28	12.32±2.44	6.10±1.07
癸醛	—	—	25.14±3.19	—	—	18.45±0.86	—	—	—	—
醛类物质总计	8.55±2.11	—	40.99±4.75	20.91±3.47	10.05±1.32	41.61±3.54	9.46±1.14	16.62±0.52	13.42±2.61	6.10±1.07
2-丁醇	—	—	—	—	—	—	—	20.42±4.09	—	—
1-戊醇	0.73±0.04	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-己醇	—	—	0.32±0.08	—	—	0.28±0.01	—	—	—	—
1-十二醇	—	—	—	2.46±0.16	—	—	0.44±0.09	—	1.38±0.24	—
2-乙基-1-己醇	—	—	—	—	1.79±0.16	—	—	—	—	—
十六醇	—	—	—	—	—	—	—	—	11.60±0.75	—
醇类物质总计	0.73±0.04	—	0.32±0.08	2.46±0.16	1.79±0.16	0.28±0.01	0.44±0.09	20.42±4.09	12.97±0.99	—
$\delta$ -癸内酯	0.90±0.13	0.34±0.01	0.38±0.03	1.75±0.05	1.26±0.14	0.84±0.13	1.54±0.34	3.56±0.58	5.37±0.21	2.72±0.58
$\delta$ -十二内酯	—	—	—	—	—	—	—	7.79±0.51	8.58±1.37	—

续表 2

风味物质	原料乳质量分数/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		HTST 乳质量分数/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )			INF 乳质量分数/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
	0 d	5 d	0 d	5 d	10 d	0 d	5 d	10 d	20 d	30 d
内酯类物质总计	0.90±0.13	0.34±0.01	0.38±0.03	1.75±0.05	1.26±0.14	0.84±0.13	1.54±0.34	11.35±1.09	13.95±1.58	2.72±0.58
甲硫醇	—	—	6.56±1.34	—	—	—	—	—	—	—
二乙基硫	121.06±28.55	23.05±4.75	41.11±7.99	69.17±3.54	51.76±2.59	32.00±4.19	27.41±3.06	39.29±9.16	—	—
二甲基二硫	—	—	3.19±0.24	—	3.98±0.15	2.26±0.18	2.67±0.57	6.47±0.95	—	—
二甲基三硫	—	—	—	—	2.42±0.34	—	—	—	—	—
含硫物质总计	121.06±28.55	23.05±4.75	50.86±9.57	69.17±3.54	58.15±3.08	34.26±4.37	30.08±3.63	45.77±10.11	—	—
甲苯	13.56±3.61	5.42±0.19	11.39±2.19	17.33±2.06	5.85±1.39	6.14±1.92	7.04±1.03	—	—	—
苯乙烯	3.62±0.83	1.18±0.31	2.76±0.25	5.97±1.90	3.95±0.21	1.21±0.26	2.59±0.81	6.72±1.01	5.90±0.32	1.82±0.37
柠檬烯	9.62±2.54	1.54±0.24	2.12±0.48	24.38±5.19	2.12±0.47	—	3.77±0.59	2.24±0.03	—	—
苯乙酮	100.58±13.37	38.01±2.73	60.10±1.77	118.87±17.93	88.97±11.54	50.87±11.01	56.04±11.01	81.92±10.84	55.14±9.51	24.52±2.66
苯甲腈	—	—	0.88±0.02	—	—	—	—	—	—	—
萘	—	—	1.23±0.25	—	1.76±0.23	1.07±0.08	—	—	3.45±0.58	1.37±0.39
苯酚	0.92±0.03	—	—	0.55±0.04	—	—	0.23±0.05	—	—	—
苯甲醛	2.20±0.51	—	—	—	—	2.45±0.35	2.07±0.15	3.37±0.04	5.77±0.97	3.15±0.57
4-乙基苯甲醛	635.67±120.64	—	—	—	382.97±95.47	—	—	—	—	—
2-呋喃醛	—	—	—	—	—	—	—	49.37±5.06	—	—
2(5H)-呋喃酮	—	—	—	—	—	—	0.63±0.04	13.23±2.58	—	—
2-呋喃醇	—	—	—	—	—	—	1.38±0.01	—	—	—
吡啶	7.70±2.09	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表 3 牛奶中风味物质的保留指数、嗅闻结果与定性方法

Table 3 Retention index, olfactometry results, and qualitative methods of flavor compounds in milk

风味物质	R	嗅闻结果	定性方法	风味物质	R	嗅闻结果	定性方法			
酸类物质	乙酸	1 449	醋酸味	MS, RI, O, S	醇类物质	2-丁醇	1 030	—	MS, RI, S	
	丁酸	1 637	酸臭味	MS, RI, O, S		1-戊醇	1 255	—	MS, RI, S	
	己酸	1 846	汗臭味	MS, RI, O, S		1-己醇	1 359	—	MS, RI	
	庚酸	1 918	腐酸味	MS, RI, O, S		1-十二醇	1 953	花香味	MS, RI, O	
	辛酸	2 050	酸臭味	MS, RI, O, S		2-乙基-1-己醇	1 484	玫瑰花香	MS, RI, O, S	
	壬酸	2 171	油脂味	MS, RI, O, S		十六醇	2 400	—	MS, RI	
	癸酸	2 279	腐臭味	MS, RI, O, S	内酯类物质	$\delta$ -辛内酯	1 965	—	MS, RI, S	
	9-癸烯酸	2 356	—	MS, RI, S		$\delta$ -癸内酯	2 144	—	MS, RI, S	
	十一酸	2 421	—	MS, RI, S		$\delta$ -十二内酯	2 466	—	MS, RI, S	
	苯甲酸	2 381	—	MS, RI		酮类物质	2-丙酮	814	—	MS, RI
	十二酸	2 503	—	MS, RI, S			2,3-丁二酮	978	—	MS, RI, S
	含硫物质	甲硫醇	675	—			MS, RI, S	2-庚酮	1 182	肥皂水味
二乙基硫		760	蒸煮味	MS, RI, O, S	2-壬酮		1 390	奶香味	MS, RI, O, S	
二甲基二硫		1 068	—	MS, RI, S	2-十一酮		1 598	果香	MS, RI, O, S	
二甲基三硫		1 381	—	MS, RI, S	2-十三酮		1 813	花香	MS, RI, O, S	

续表 3

风味物质		R	嗅闻结果	定性方法	风味物质		R	嗅闻结果	定性方法
醛类物质	乙醛	692	—	MS,RI	其他物质	柠檬烯	1 200	柠檬味	MS,RI,O,S
	戊醛	984	—	MS,RI		苯乙酮	1 630	—	MS,RI,S
	己醛	1 035	青草味	MS,RI,O,S		苯甲腈	1 563	—	MS,RI
	庚醛	1 186	—	MS,RI,S		萘	1 687	—	MS,RI
	辛醛	1 273	—	MS,RI,S		苯酚	2 008	—	MS,RI
	壬醛	1 382	油脂味	MS,RI,O,S		苯甲醛	1 488	苦杏仁味	MS,RI,O,S
	癸醛	1 485	肥皂味	MS,RI,O,S		4-乙基苯甲醛	1 744	—	MS,RI
其他物质	甲苯	1 042	水果甜味	MS,RI,O		2-呋喃醛	1 429	苦杏仁味	MS,RI,O
	苯乙烯	1 254	塑料味	MS,RI,O,S		2(5H)-呋喃酮	1 708	奶香味	MS,RI,O,S
	吡啶	1 160	—	MS,RI		2-呋喃醇	1 627	焦糖味	MS,RI,O

### 2.3 牛奶的感官评定

牛奶感官评定结果显示,相对 HTST 乳,INF 乳的感官评分更高(见图 2)。其中,INF 乳与 HTST 乳的蒸煮味评分较低,介于 0 与 1 之间,这与牛奶中含硫类化合物质量分数较低有关;而较高的奶香味可能与 INF 乳中 2-壬酮、2-庚酮以及 2-十一酮的存在以及内酯类化合物质量分数高有关<sup>[20-21]</sup>。就回味而言,INF 乳的评分略高于 HTST 乳。回味受乳中脂肪含量、蔗糖含量、柠檬酸含量、光氧化风味物

质等影响<sup>[24-25]</sup>。此外,INF 乳总体的甜味评分较高(尤其是 0、5 d),可能是高温加热诱发牛乳中蛋白质或氨基酸和还原糖发生美拉德反应造成的。

感官评定结果还反映了贮藏期间牛奶的风味变化。在贮藏中,HTST 乳的奶香味和甜味增强;回味先增强(0~5 d)后减弱(5~10 d)。INF 乳中,4 种感官属性的评分基本随贮藏时间增加而增加。其中,回味的增加可能与牛奶中光氧化风味物质的增加有关。

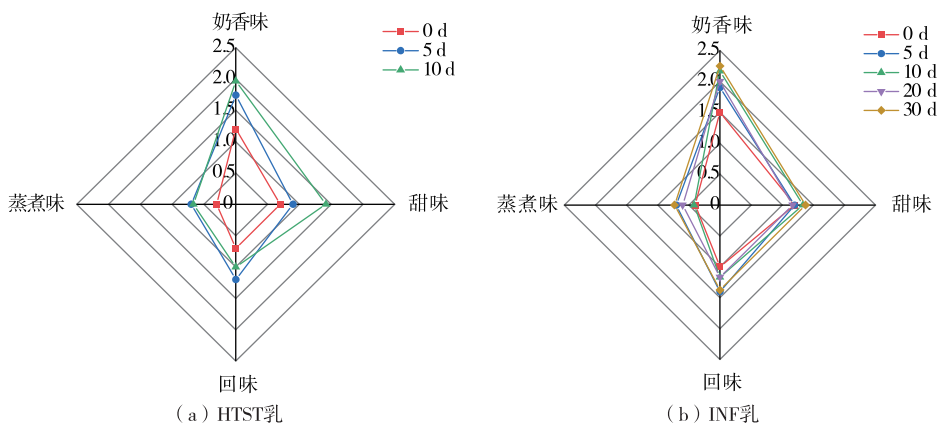


图 2 牛奶样品感官评价结果

Fig. 2 Results of sensory evaluation of milk samples

### 2.4 相关性分析

如图 3(a)所示,牛奶样品的失稳系数与粒径有较强的正相关性( $r=0.995, P<0.05$ ),也与酸类物质呈正相关( $r=0.833, P<0.05$ )。此外,酸类物质与粒径大小呈正相关性( $r=0.850, P<0.05$ );醇类物质与 pH 有正相关性( $r=0.658, P<0.05$ )。失稳系数与粒径有较强的正相关性再次印证了 2.1 中失稳系数与粒径

大小相关的推论。此外,原料乳中较多的酸类物质、尺寸较大的粒径与高失稳系数,可能是造成总体样品中酸类物质、粒径大小与失稳系数相关的原因。若只关注 INF 乳,相应的相关性不显著。

通过牛奶感官评价得分(不包含原料乳)与各类挥发性化合物的相关性分析(见图 3(b))发现,牛奶的醛类化合物与奶香味( $r=-0.896, P<0.05$ )、回味



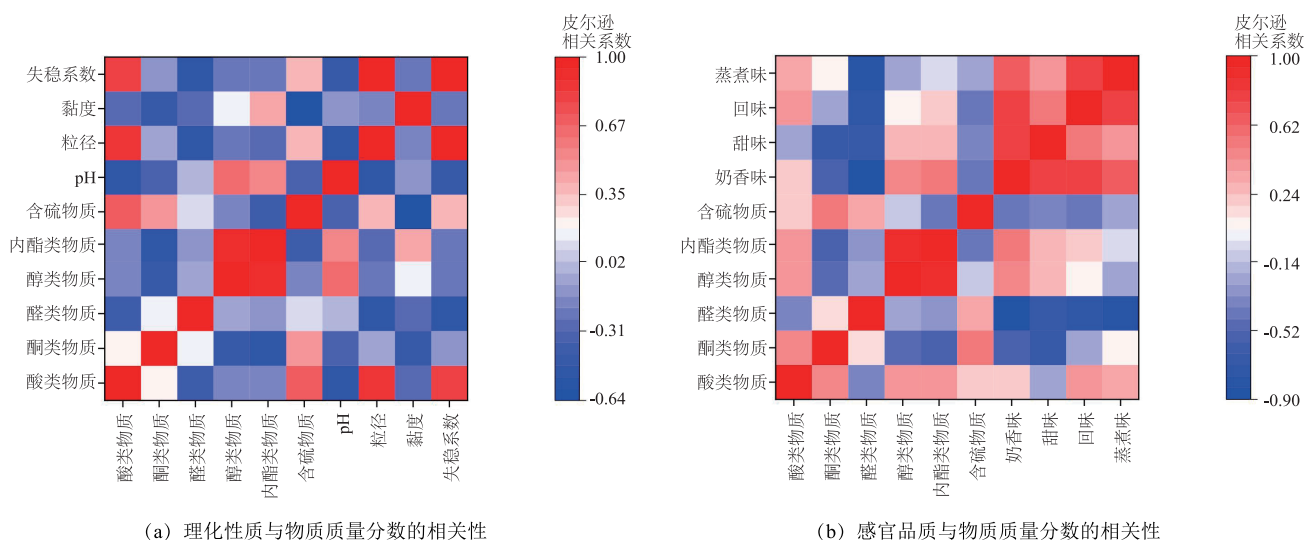


图 3 相关性分析

Fig. 3 Correlation analysis

( $r=-0.772, P<0.05$ )和蒸煮味( $r=-0.825, P<0.05$ )均呈负相关。此外,奶香味与回味、甜味呈正相关;蒸煮味与回味呈显著正相关( $P<0.05$ )。相关性分析表明各类牛奶的挥发性物质中,醛类化合物可能对感官评价的影响较大。醛类化合物感知阈值低,可随贮藏时间延长而增加且多与异味有关,故而可能影响感官评价结果<sup>[20]</sup>。

### 3 结语

作者研究了原料乳、HTST 乳以及 INF 乳在贮藏期间的理化性质、挥发性化合物以及感官品质的变化。在理化性质方面,INF 处理后牛奶的初始 pH 略高于 HTST 乳和原料乳。受均质影响,HTST 乳和 INF 乳的平均粒径小于原料乳。INF 乳贮藏 30 d 后, pH 显著下降、平均粒径和黏度显著上升。3 种乳的失稳系数在贮藏期间变化不大。就挥发性化合物而

言,原料乳中酸类化合物总量高于 HTST 乳和 INF 乳;风味化合物在贮藏中大体呈下降趋势。一些风味化合物,如 2-壬酮、2-庚酮、2-十一酮、2-丁醇、十六醇以及  $\delta$ -十二内酯仅在 INF 乳中检测到,而 2-十三酮和 2-乙基-1-己醇仅在 HTST 乳中检测到。HTST 乳中酮类和醛类挥发性化合物总量在贮藏 10 d 内下降;而 INF 乳中酮类物质未有明显上升或下降的趋势,醛类物质则在贮藏 10 d 后略微下降。此外,感官评定结果显示,INF 乳的奶香味、甜味、回味评分高于 HTST 乳;且 INF 乳 4 种感官属性的评分基本随贮藏时间增加而增加。最后,相关性分析表明醛类化合物总量与奶香味、回味和蒸煮味均呈负相关。该研究分析了 INF 乳在贮藏期间理化性质和口味的变化情况,对各牛乳产品的贮藏与销售有现实意义。

### 参考文献:

- [1] 靳焯,云战友,张树利. UHT 奶在贮藏过程中脂肪上浮机理和控制的研究[C]// 中国农学会. 第六届中国农产品贮藏加工学术交流会暨首届中外农产品贮藏加工与安全科技大会论文集. 北京:中国农学会,2004:45-50.
- [2] WOLF I, BERGAMINI C, PEROTTI M, et al. Sensory and flavor characteristics of milk[M]. New York: John Wiley and Sons, 2013:310-337.
- [3] CADWALLADER K, SINGH T. Flavours and off-flavours in milk and dairy products[M]. New York: Springer, 2009:631-690.
- [4] BEZIE A. The effect of different heat treatment on the nutritional value of milk and milk products and shelf-life of milk products: a review[J]. *Journal of Dairy and Veterinary Sciences*, 2019, 11(5):1-8.
- [5] SONI A, SAMUELSSON L M, LOVEDAY S M, et al. Applications of novel processing technologies to enhance the safety and bioactivity of milk[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2021, 20(5):4652-4677.

- [6] 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):20-30.
- [7] 王蓓,唐艳斌,张炎,等. 牛乳中乳清蛋白质的功能活性研究进展[J]. 中国食品学报,2021,21(9):366-373.
- [8] 许凌云,侯阳,杨倩,等. SPME Arrow-GC-MS 鉴定 3 种不同杀菌乳中特征香气物质[J]. 中国乳品工业,2022,50(7):53-60.
- [9] 任璐. 不同杀菌工艺对延长货架期牛乳品质的影响[J]. 乳业科学与技术,2022,45(3):9-13.
- [10] CHAPMAN K W. Sensory evaluation of milk[M]. Cambridge:Wood-head Publishing,2010:159-180.
- [11] SCHIANO A N,HARWOOD W S,DRAKE M A. A 100-year review:sensory analysis of milk[J]. **Journal of Dairy Science**,2017,100(12):9966-9986.
- [12] ZIYAINA M,GOVINDAN B N,RASCO B,et al. Monitoring shelf life of pasteurized whole milk under refrigerated storage conditions:predictive models for quality loss[J]. **Journal of Food Science**,2018,83(2):409-418.
- [13] MENG F,UNIACKE-LOWE T,KELLY A L. Factors affecting the creaming of raw bovine milk:a comparison of natural and accelerated methods[J]. **LWT-Food Science and Technology**,2022,161:1-8.
- [14] AMADOR G,SUAREZ-BERENCIA A,JUAN B,et al. Effect of moderate inlet temperatures in ultra-high-pressure homogenization treatments on physicochemical and sensory characteristics of milk[J]. **Journal of Dairy Science**,2013,97(2):659-671.
- [15] 刘海燕,任青兮,李启明,等. UHT 乳贮藏期间理化特性和感官品质的变化[J]. 食品研究与开发,2020,41(5):7-13.
- [16] RAUH V M,SUNDGREN A,BAKMAN M,et al. Plasmin activity as a possible cause for age gelation in UHT milk produced by direct steam infusion[J]. **International Dairy Journal**,2014,38(2):199-207.
- [17] 朱彦群. 牛奶均质效果与产品货架期研究[J]. 轻工科技,2020,6:18-19.
- [18] 王蕊. 原料乳不良风味的形成及其控制[J]. 中国乳业,2004,3:33-34.
- [19] 潘明慧,曹宏芳,王彩云,等. 国内外典型常温纯牛奶的风味品质分析[J]. 中国食品学报,2022,22(5):271-281.
- [20] HO C T,MUSSINAN C J,SHAHIDI F,et al. Fat-derived volatiles of various products of cows',ewes',and goats' milk[J]. **International Journal of Food Properties**,2012,15:665-682.
- [21] THERESE J,SIDSEL J,NINA E,et al. Volatile component profiles of conventional and lactose-hydrolyzed UHT milk-a dynamic headspace gas chromatography-mass spectrometry study[J]. **Dairy Science and Technology**,2014,94:311-325.
- [22] 郭本恒. 乳品化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001.
- [23] ZABBIA A,BUYS E M,DE KOCK H L. Undesirable sulphur and carbonyl flavor compounds in UHT milk:a review[J]. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**,2012,52(1):21-30.
- [24] FRANCIS L L,CHAMBERS D H,KONG S H,et al. Serving temperature effects on milk flavor,milk aftertaste,and volatile compound quantification in nonfat and whole milk[J]. **Journal of Food Science**,2005,70(7):413-418.
- [25] PORUBCAN A R,VICKERS Z M. Characterizing milk aftertaste:the effects of salivation rate,PROP taster status,or small changes in acidity,fat,or sucrose on acceptability of milk to milk dislikers[J]. **Food Quality and Preference**,2005,16(7):608-620.
- [26] MARSILI R. Flavors and off-flavors in dairy foods[M]. Washington:Academic Press,2011:533-551.