

基于顶空气相色谱-离子迁移谱法分析脱脂处理对牛乳挥发性风味物质的影响

董雅静^{1,2}, 刘英涛³, 于宁¹, 孙旖旎³, 邢冉冉¹, 邓婷婷¹,
张九凯^{1*}, 潘明飞², 陈颖¹

(1. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176; 2. 天津科技大学食品科学与工程学院, 天津 300457;
3. 黑龙江飞鹤乳业有限公司, 齐齐哈尔 161000)

摘要: **目的** 探究脱脂工艺对牛乳中挥发性风味物质影响。**方法** 采用顶空气相色谱-离子迁移谱法(headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry, HS-GC-IMS)构建全脂牛乳和脱脂牛乳挥发性风味物质指纹图谱, 结合主成分分析(principal component analysis, PCA)对其中挥发性风味物质差异进行分析。**结果** 全脂牛乳和脱脂牛乳中共检出 50 个信号峰, 鉴定出 26 种挥发性风味物质, 主要包括 6 种醛、10 种酮、4 种醇、5 种酯和 1 种萜烯物质。牛乳在脱脂处理后 1-戊醇、2-庚酮、丁酸乙酯和 2-甲基乙酸乙酯的含量降低, 而辛醛、正壬醛、乙酸戊酯、E-2-庚烯醛、己酸乙酯和 2-辛酮的含量则增加。**结论** 本研究明确了脱脂后牛乳中挥发性风味物质变化, 脱脂处理未改变牛乳中挥发性化合物种类, 但对醛类、酮类、醇类、酯类和萜烯类化合物的相对含量均具有显著性影响。

关键词: 全脂牛奶; 脱脂牛奶; 挥发性风味物质; 气相色谱-离子迁移谱法; 指纹图谱

Analysis of defatting treatment on volatile flavor compounds of milk based on headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry

DONG Ya-Jing^{1,2}, LIU Ying-Tao³, YU Ning¹, SUN Yi-Ni³, XING Ran-Ran¹,
DENG Ting-Ting¹, ZHANG Jiu-Kai^{1*}, PAN Ming-Fei², CHEN Ying¹

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China; 2. College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 3. Heilongjiang Feihe Dairy Co., Ltd., Qiqihar 161000, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the effect of the defatting treatment on volatile flavor compounds in milk. **Methods** The fingerprints of volatile flavor compounds in whole milk and skim milk was established by headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS), principal component analysis (PCA) was used to analyze the volatile flavor compounds differences of whole milk and skim milk. **Results** A total of 50 signal peaks were detected in whole milk and skim milk, and 26 kinds of volatile flavor compounds in whole milk and skim milk, including 6 kinds of aldehydes, 10 kinds of ketones, 4 kinds of alcohols, 5 kinds of esters,

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1604204)、中国检验检疫科学研究院基本科研业务费项目(2020JK044)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2018YFC1604204), and the Fundamental Research Funds for the Public Research Institutes of Chinese Academy of Inspection and Quarantine (2020JK044)

***通信作者:** 张九凯, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品真伪鉴别。E-mail: zhjk_caiq@163.com

***Corresponding author:** ZHANG Jiu-Kai, Ph.D, Professor, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, No.11, Rong Hua South Road, Beijing Economic-technological Development Area, Beijing 100176, China. E-mail: zhjk_caiq@163.com

and 1 kind of terpene were identified. After defatting treatment, the content of 1-pentanol, 2-heptanone, ethyl butyrate and 2-methyl ethyl in milk decreased, while the content of octanal, nonanal, amyl acetate, *E*-2-heptenal, ethyl hexanoate and 2-octanone increased. **Conclusion** This study has clarified the change of volatile compounds in cow's milk after skimming treatment, treatment with defatting does not change the types of volatile compounds in milk but has a significant effect on the relative content of aldehydes, ketones, alcohols, esters and terpenes.

KEY WORDS: whole milk; skim milk; volatile flavor compounds; gas chromatography-ion mobility spectrometry; fingerprint

0 引言

牛奶因含有高价值蛋白质及多种维生素和矿物质而成为人们膳食结构的重要组成部分^[1]。天然牛乳中含有约 3% 的脂肪, 这些脂肪为人体提供有益脂肪酸的同时, 也赋予了牛乳细腻浓郁的口感和浓厚的奶香味^[2-3]。然而过多摄入脂肪会加重心脑血管疾病、糖尿病等特殊人群的身体负担^[4], 也会增加肥胖、高血压和高脂血症等常见慢性疾病的患病风险^[5-6]。为满足特殊人群营养需求及降低日常饮食中脂肪的摄入量, 各种脱脂乳产品逐渐走进人们视野^[7]。牛乳中主要挥发性风味物质为乳脂代谢产生的脂肪酸及次级代谢产物, 因此脂质对牛乳风味的形成和保护具有重要作用^[8-9]。脱脂牛奶是通过离心工艺将原料乳中脂肪去除后制备的脂肪含量小于 0.5% 的乳制品, 脂肪含量的减少导致牛乳中挥发性成分种类及含量发生变化, 进而对牛乳风味产生一定的影响^[10-11]。目前已有研究主要聚焦于脱脂牛乳风味改善, 通过优化脱脂前处理条件^[12]及脂肪酶改性^[2,13]等方式来增加脱脂牛乳中挥发性风味物质含量, 对脱脂工艺造成的挥发性风味物质变化研究较少。艾娜丝等^[11]和 NASI 等^[14]采用气相色谱-质谱法、气相色谱-嗅闻法和电子鼻等方法从实验室自制的全脂牛乳和脱脂牛乳中鉴定出大多数脂肪酸类物质, 但对牛乳中醛、酮等主要挥发性成分缺少分析。叶美霞等^[7]运用超快速气相电子鼻对市售超高温灭菌全脂牛乳、低脂牛乳和脱脂牛乳挥发性风味物质进行对比, 发现其中共有挥发性成分主要是丙酮、正丁醇和 δ -癸内酯, 并且 3 种牛乳主体香气不同。总体而言, 脱脂工艺对牛乳中挥发性成分的影响尚不清楚, 关于全脂牛乳和脱脂牛乳中挥发性风味物质全面对比缺乏深入研究。

气相色谱-串联质谱法是食品挥发性成分检测的主要工具, 但其存在检测耗时长、数据处理烦琐等问题^[15]。气相色谱-离子迁移谱法(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)作为一种新型检测技术, 结合了气相色谱的高选择性和离子迁移谱的高灵敏度^[16], 近几年在中药检测、临床研究、食品工业和环境保护等领域均有应用^[17]。GC-IMS 在食品工业中的应用主要涉及食品分类和掺假^[18]、食品新鲜度和腐败程度评估^[19]、异味检测^[20]、加工过程检测以及储存过程中香气变化^[21]等方面^[22]。与其他

检测技术相比, GC-IMS 的检出限更低、分析时间更短, 后续的数据处理也相对简单, 同时可实现样品可视化分析。此外, GC-IMS 对高电负性或高质子亲和力的化合物灵敏度更高, 更适用于乳制品中痕量挥发性化合物的测定^[23]。

基于此, 本研究采用 GC-IMS 对巴氏杀菌全脂牛乳和脱脂牛乳中的挥发性成分进行鉴定, 并结合化学计量学分析脱脂处理对牛乳挥发性风味物质的影响, 进一步明确脱脂牛乳风味品质变化, 以期为消费者选购脱脂牛奶及脱脂工艺的优化提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

脱脂牛奶(skim milk, SM)和全脂牛奶(whole milk, WM)样品均采集自某乳企公司实际生产线, 每组样品采集 6 次重复, 分别标记为 SM-1~SM-6, WM-1~WM-6。所有样品均采用巴氏杀菌(75℃, 15 s), 脱脂牛奶在 55℃ 下以 5000 r/min 离心脱脂得到, 其余加工条件均相同。样品制备后冷链运输至实验室, 并在 -18℃ 条件储存以备后续实验使用。

C₄~C₉ 甲基酮(分析纯, 北京国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

FlavourSpec® 风味分析仪(配有 CTC PAL RSI 自动顶空进样装置, 德国 G.A.S. 公司); 20 mL 顶空进样瓶(宁波哈迈仪器科技有限公司)[MXT-5 色谱柱(15 m×0.53 mm, 1 μ m, 美国 RESTEK 公司)]。

1.3 实验方法

1.3.1 挥发性成分测定

采用 GC-IMS 对全脂牛乳和脱脂牛乳中的挥发性成分检测, 以比较脱脂离心对乳中挥发性成分的影响, 其中全脂牛乳和脱脂牛乳各 6 个重复, 做 3 组平行。

样品预处理: 准确称取 5 mL 牛乳样品于顶空进样瓶中, 盖紧瓶盖后在温度 75℃ 和转速 500 r/min 的条件下孵育 20 min。实验选取顶空进样方式, 进样体积和温度分别为 500 μ L 和 85℃, 每个样品平行测定 3 次。

GC 条件: MXT-5 色谱柱(15 m×0.53 mm, 1 μ m), 色谱柱温度设置为 60℃, 分析时间 30 min。采用纯度 $\geq 99.999\%$ 的

N₂作为载气, 初始流速为2 mL/min, 保持2 min; 以1 mL/min 匀速升至流速为10 mL/min, 不保持; 10~20 min 内线性升至100 mL/min; 20~30 min 线性升至150 mL/min。

IMS 条件: 漂移管温度 45℃; 漂移气为 N₂(纯度≥99.999%); 漂移气流速 150 mL/min; 放射源为 β 射线(氚, ³H); 正离子化模式。

1.3.2 数据处理

采用 C₄~C₉ 甲基酮对仪器保留指数进行校正, 并利用仪器自带的 VOCal 分析软件结合 NIST 数据库以及 IMS 数据库对牛乳中挥发性成分定性分析, 运用 VOCal 中插件 Reporter 直接对比样品之间谱图差异, 用插件 Gallery Plot 进行 GC-IMS 指纹图谱对比, 通过 SIMCA 15.0 对样品进行主成分分析(principal component analysis, PCA)。根据峰强度归一化法进行计算样品中挥发性物质相对含量, 利用 Excel 2206 和 Origin 2021 软件进行数据处理和柱状图绘制。

2 结果与分析

2.1 全脂牛乳和脱脂牛乳挥发性成分分析

牛乳中挥发性成分多为脂肪酸代谢产物, 脱脂过程中大部分乳脂被去除, 导致牛乳挥发性风味物质发生改变^[3]。为了探究脱脂对牛乳挥发性物质的影响, 采用 GC-IMS 二维谱图对全脂牛乳 WM-1 和脱脂牛乳 SM-1(图 1A 和 B)中挥发性成分进行分析。全脂牛乳和脱脂牛乳挥发性物质信号峰主要集

中在保留时间 100~400 s 及相对迁移时间 1.0~1.5 ms 范围内, 但也有少量挥发性物质保留时间在 400~600 s(图 1A 和 B), 该部分化合物极性可能相对较强, 所以在低极性色谱柱中保留时间延长^[24]。

为了更清晰地比较两种牛乳挥发性物质的差异, 以 SM-1 样品为参比, WM-1 扣除参比样品后绘制差异对比图(图 1C)。两样品挥发性物质峰强度相同则扣除参比后背景为白色, 红色表示该物质浓度高于参比样品, 蓝色表示该物质浓度低于参比样品^[25]。全脂牛奶中保留时间 100~400 s 和相对迁移时间 1.0~1.5 ms 范围内的大部分挥发性物质经脱脂处理后含量降低, 而保留时间 400~600 s 内极性较强的物质经过脱脂处理后含量增加(图 1C)。不同挥发性物质的变化对牛乳风味的影响也不相同^[26]。

2.2 全脂牛乳和脱脂牛乳挥发性物质比较分析

为了全面分析脱脂处理后牛乳中挥发性成分的变化情况, 根据 GC-IMS 检测结果中保留指数、保留时间和迁移时间并结合离子迁移谱数据库对样品中挥发性成分进行定性和定量分析^[27]。在巴氏杀菌处理的全脂牛乳和脱脂牛乳中鉴定出 26 种挥发性成分, 包括 6 种醛、10 种酮、4 种醇、5 种酯和 1 种萜烯类物质(表 1), 除甲基异丁酮外, 其余物质在以往文献中均有检出。由于各物质的浓度不同, 一些物质会产生多个信号点, 存在二聚体或三聚体的情况^[15]。

表 1 全脂牛乳和脱脂牛乳挥发性成分检测结果
Table 1 Detection results of volatile compounds identified by GC-IMS in whole milk and skim milk

化合物 [*]	CAS [#]	分子式	分子质量	保留指数	保留时间/s	相对迁移时间/ms	相对含量/% [#]	
							全脂牛乳	脱脂牛乳
醛类								
正壬醛	C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1102.1	763.409	1.47862	0.68±0.16 ^b	2.09±0.36 ^a
辛醛(M)	C124130	C ₈ H ₁₆ O	128.2	1010.7	574.338	1.41404	0.99±0.19 ^b	3.15±0.55 ^a
辛醛(D)	C124130	C ₈ H ₁₆ O	128.2	1009.1	571.424	1.84474	0.21±0.01 ^b	0.33±0.07 ^a
E-2-庚烯醛	C18829555	C ₇ H ₁₂ O	112.2	957	472.010	1.24894	0.22±0.02 ^b	0.57±0.05 ^a
正庚醛	C111717	C ₇ H ₁₄ O	114.2	902.2	382.420	1.34064	0.52±0.21	0.53±0.04
己醛(M)	C66251	C ₆ H ₁₂ O	100.2	791.3	256.239	1.26339	1.70±0.7	1.70±0.09
己醛(D)	C66251	C ₆ H ₁₂ O	100.2	790.7	255.701	1.55533	0.53±0.27	0.37±0.04
3-甲基丁醛	C590863	C ₅ H ₁₀ O	86.1	632.3	146.591	1.4082	4.07±0.31	3.95±0.19
酮类								
2-辛酮	C111137	C ₈ H ₁₆ O	128.2	997.7	551.493	1.33124	0.13±0.02 ^b	0.25±0.03 ^a
2-庚酮(M)	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	891.7	367.311	1.26286	2.99±0.37 ^a	1.59±0.18 ^b
2-庚酮(D)	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	891.2	366.636	1.62515	0.97±0.3 ^a	0.34±0.04 ^b
2-己酮(M)	C591786	C ₆ H ₁₂ O	100.2	781.1	246.824	1.18826	1.32±0.06 ^b	1.50±0.07 ^a
2-己酮(D)	C591786	C ₆ H ₁₂ O	100.2	780.8	246.555	1.50274	0.22±0.03 ^b	0.29±0.04 ^a
甲基异丁酮(M)	C108101	C ₆ H ₁₂ O	100.2	733.4	205.518	1.17796	1.65±0.1	1.75±0.06
甲基异丁酮(D)	C108101	C ₆ H ₁₂ O	100.2	735	206.764	1.47914	0.89±0.15 ^b	1.11±0.05 ^a
2-戊酮(M)	C107879	C ₅ H ₁₀ O	86.1	688.8	173.145	1.12157	4.1±0.29	3.96±0.07

表 1(续)

化合物*	CAS#	分子式	分子质量	保留指数	保留时间/s	相对迁移时间	相对含量/% [#]	
							全脂牛乳	脱脂牛乳
2-戊酮(D)	C107879	C ₅ H ₁₀ O	86.1	684.4	170.903	1.36755	3.04±0.36 ^a	2.24±0.13 ^b
2-丙酮	C67641	C ₃ H ₆ O	58.1	502	99.848	1.11795	21.07±1.75	20.19±1.27
2-丁酮(M)	C78933	C ₄ H ₈ O	72.1	586.3	128.006	1.07475	2.82±0.2 ^a	2.42±0.19 ^b
2-丁酮(D)	C78933	C ₄ H ₈ O	72.1	592.8	130.451	1.24405	0.96±0.14 ^a	0.74±0.08 ^b
丁二酮	C431038	C ₄ H ₆ O ₂	86.1	605.5	135.441	1.16054	13.06±1.29	14.28±0.5
3-羟基-2-丁酮	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	742.1	212.467	1.06408	0.93±0.22 ^a	0.68±0.06 ^b
2,3-戊二酮	C600146	C ₅ H ₈ O ₂	100.1	695.4	177.579	1.22553	1.32±0.5	0.81±0.09
醇类								
正己醇	C111273	C ₆ H ₁₄ O	102.2	879.4	351.460	1.32566	0.45±0.26	0.19±0.02
正丁醇	C71363	C ₄ H ₁₀ O	74.1	667.4	162.562	1.17984	1.86±0.54	1.42±0.07
乙醇	C64175	C ₂ H ₆ O	46.1	479.4	93.421	1.04753	1.64±0.95 ^a	0.52±0.03 ^b
1-戊醇	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	772.2	238.485	1.24944	0.58±0.09 ^a	0.31±0.01 ^b
酯类								
2-甲基丁酸乙酯	C7452791	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	845.4	311.116	1.23978	0.79±0.07 ^a	0.55±0.06 ^b
丁酸乙酯	C105544	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	792.5	257.315	1.20758	0.73±0.07 ^a	0.50±0.02 ^b
己酸乙酯	C123660	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	1010.6	574.071	1.34268	0.31±0.03 ^b	0.63±0.02 ^a
乙酸乙酯	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	601.3	133.778	1.35088	2.35±0.53 ^a	1.73±0.16 ^b
乙酸戊酯	C628637	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	919.7	408.939	1.30583	0.40±0.04 ^b	0.97±0.13 ^a
其他								
β-蒎烯	C127913	C ₁₀ H ₁₆	136.2	975.8	507.387	1.22191	0.48±0.03 ^b	0.52±0.03 ^a

注: *化合物中字母 M 表示单体, D 表示二聚体; [#]相对含量表示为 $\bar{x} \pm s$; 同行不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

脱脂处理后牛乳中挥发性物质总含量无显著性差异($P<0.05$), 但同一类化合物的相对含量发生变化。酮类和醛类是牛乳中主要的挥发性成分, 脂肪去除后酮类总含量下降, 但由于正壬醛、辛醛和 *E*-2-庚烯醛含量增加, 醛类物质在脱脂牛乳中含量反而升高(表 1、图 2)。MU 等^[3]研究发现, 脂肪含量不会改变牛乳整体的气味强度, 但是会对乳中挥发性成分产生影响, 进而影响嗅觉对脂肪含量的判别。通过 GC-IMS 指纹图谱对不同脂肪含量样品间挥发性物质变化进行分析, 其中 1-戊醇、2-庚酮、丁酸乙酯和 2-甲基丁酸乙酯在脱脂后含量下降(表 1、图 3A), 而辛醛、正壬醛、乙酸戊酯、*E*-2-庚烯醛、己酸乙酯和 2-辛酮经脱脂处理后含量增加, 成为脱脂牛乳中主要挥发性成分(图 3B)。

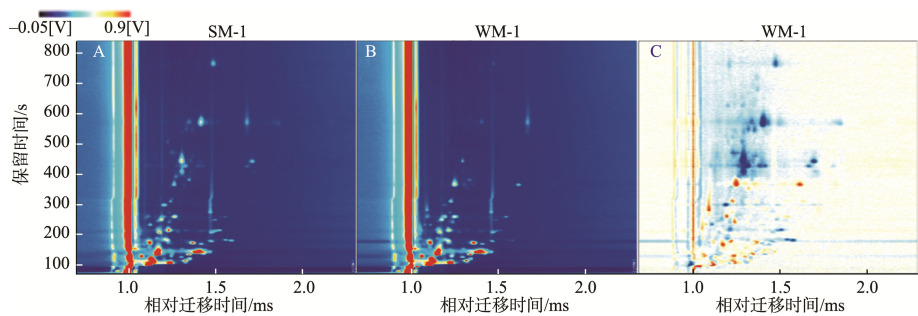
2.2.1 酮类化合物

两种乳中共鉴定出 10 种酮类物质, 主要包括 2-辛酮、2-庚酮、2-己酮、甲基异丁酮、2-戊酮、2-丙酮、2-丁酮、丁二酮、3-羟基-2-丁酮和 2,3-戊二酮(表 1)。牛奶中酮类物质一般由游离脂肪酸脱羧氧化产生, 多以甲基酮的形式存在^[28], 且全脂牛乳中甲基酮的含量比脱脂牛乳中高, 这一结果也与 VALERO 等^[29]的研究一致。VAZQUEZ-LANDAUVERDE 等^[30]对热处理过程中牛乳不良风味变化的研究中同样发现, 除丁二酮外, 甲基酮的含量会受到牛乳中脂肪含量的影响。2-庚酮是牛乳中主要的脂肪氧化产物, 其含量与热处理和压力处理密切相关^[8], 一般认为其具有

熟味等不良风味, 对脱脂乳粉及超高温处理(ultra heat treated, UHT)乳的风味影响较大^[29-31]。脱脂处理后 2-庚酮含量的降低会减少脱脂牛乳中加热熟化等异味。甲基酮中 2-辛酮和 2-己酮在脱脂处理后含量升高, 这可能与乳脂对挥发性化合物的保护作用相关, 较高的脂肪含量会减少牛乳中部分亲脂性挥发性化合物的释放^[32-33]。

2.2.2 醛类化合物

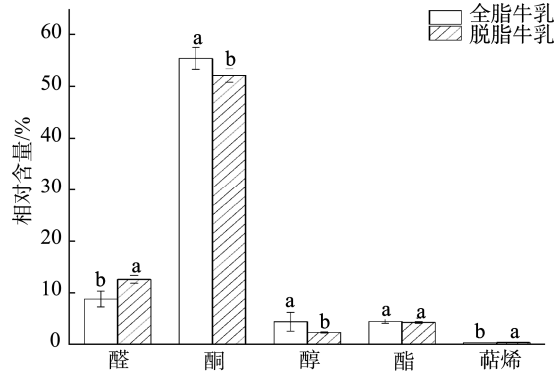
乳中醛类化合物的生成主要有两种途径, 一种是美拉德反应生成糠醛类物质^[34], 另一种途径是脂肪酸氧化反应^[35]。两类牛乳中共鉴定出 6 种醛, 包括正壬醛、辛醛、*E*-2-庚烯醛、己醛、正庚醛和 3-甲基丁醛。醛类物质在乳中整体含量仅次于酮类, 且醛类物质阈值较低, 对牛乳整体风味具有较大影响。低浓度醛类化合物通常具有草本香气, 使牛奶有新鲜的味道, 而高浓度的醛类化合物可能会产生异味^[36]。己醛具有青草味, 是牛乳中常见的风味化合物, 在不同种类的牛乳制品中均能检出^[9], 受热处理^[37]和脱脂影响较小。庚醛在高压短时处理和低温长时处理的过程中变化并不明显^[35], 在脱脂处理中同样没有较大的变化。脱脂处理后辛醛、正壬醛和 *E*-2-庚烯醛含量变化可能与脱脂过程中因离心力、剪切力等外力因素造成的脂肪球膜破裂相关^[38], 脱脂后乳中剩余的脂肪更容易氧化。辛醛、正壬醛和 *E*-2-庚烯醛均是牛乳中常见的挥发性成分, 分别具有青草味^[26]和脂肪味^[14,39]。脱脂后含量的增加也为脱脂牛乳与全脂牛乳风味差异带来很大的影响。



注: 横坐标 1.0 处红色竖线为 GC-IMS 反应离子峰(reaction ion peak, RIP), 该峰两侧的每个点均表示一种挥发性有机化合物, 红色表示物质的峰强度高, 白色表示物质的峰强度较低^[15,25]。

图 1 样品挥发性成分 GC-IMS 二维谱图

Fig.1 GC-IMS two-dimensional spectra of volatile compounds in samples



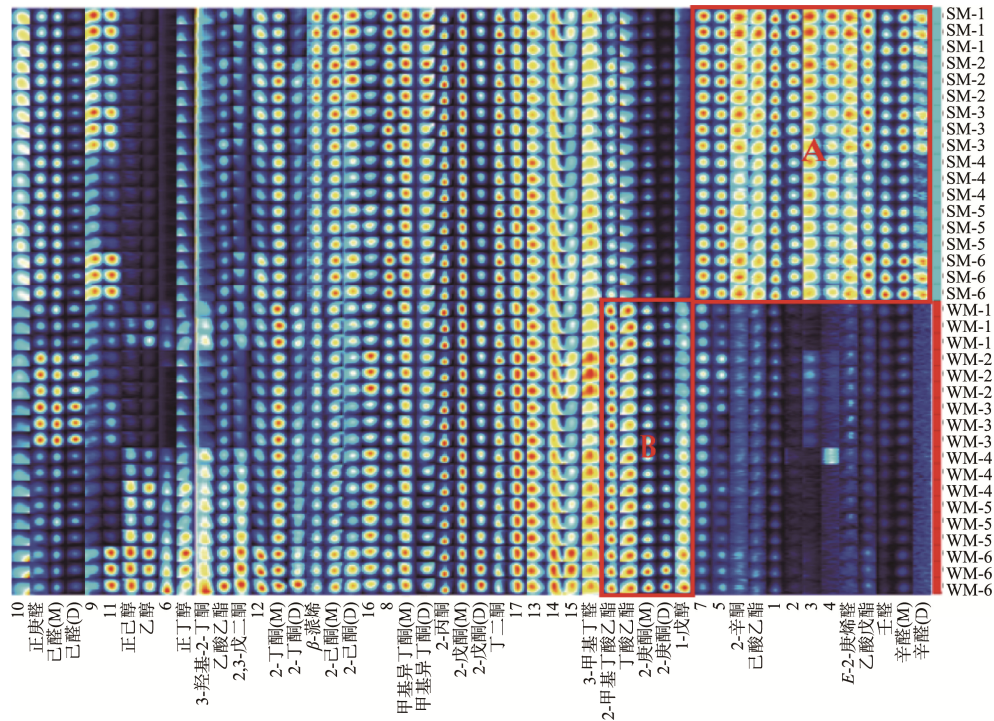
注: 不同小写字母表示组间存在显著差异, $P<0.05$ 。

图 2 全脂牛乳和脱脂牛乳挥发性成分相对含量对比

Fig.2 Relative content of volatile components in whole milk and skim milk

2.2.3 醇、酯和萜烯类化合物

醇、酯和 β -萜烯是牛乳挥发性成分的重要组成部分, 但在全脂和脱脂牛乳中的占比均不高(图 2)。醇类化合物一般为醛类物质的还原产物, 两种乳中共检测出 4 种醇类物质, 主要包括正己醇、1-戊醇、正丁醇和乙醇。醇类物质含量与样品本身相关性较大, 叶美霞等^[7]的研究中发现, 有机低脂牛乳中未检测到乙醇, 其余样品之间乙醇的含量差异也较大。酯类物质主要由乳脂中游离脂肪酸与醇类发生酯化反应生成^[40], 一般带有浓郁的香气, 对牛乳风味也具有一定的影响。两种乳中共检出 5 种酯类物质, 包括 2-甲基丁酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、乙酸乙酯和乙酸戊酯, 与李娟等^[41]对不同种类乳品中挥发性成分鉴定的结果基本一致。 β -萜烯作为乳中主要的单萜化合物, 一般由消



注: 数字表示未定性成分。

图 3 样品挥发性成分 GC-IMS 指纹图谱

Fig.3 GC-IMS fingerprint of volatile compounds in samples

化道或者呼吸道从植物等饲料中传递到乳汁,所以 β -萜烯含量与乳中脂肪无关,与喂养奶牛的饲料及牧草关系更强^[42]。但是 β -萜烯本身是亲脂性化合物,在建立其检测方法时也是要充分考虑到乳脂的存在会降低 β -萜烯类的释放与检测,所以同样条件下脱脂牛乳中检测到的 β -萜烯含量会高于全脂牛乳^[43]。

2.3 全脂牛乳和脱脂牛乳整体组分差异的 PCA 分析

为了对全脂牛乳和脱脂牛乳中的挥发性风味物质进行全景对比,本研究进一步采用 PCA 表征不同种类牛乳样本间多种组分造成的整体差异。图 4A 是全脂牛乳和脱脂牛乳挥发性成分 PCA 得分图,所有样本均在 95% 置信区间内,未显示异常样本。第一主成分的贡献率为 69.6%,第二主成分的贡献率为 18.3%。基于 PC1 可以实现脱脂牛乳和全脂牛乳的区分,即脱脂牛乳和全脂牛乳在挥发性成分上存在较大差异。相比于脱脂牛乳,全脂牛乳不同样品点较分散,表明不同样品间挥发性成分差异较大。通过对全脂和脱脂牛乳挥发性成分的载荷图(图 4B)分析可以发现,与脱脂牛乳相关性较大的物质包括正壬醛、辛醛、乙酸戊酯和 *E*-2-庚烯醛,与全脂牛乳相关性较大的物质包括 1-戊醇、2-庚酮、丁酸乙酯和 2-甲基丁酸乙酯,与两种乳挥发性成分指纹图谱分析结果一致。脂类在牛奶风味形成上具有重要作用,脂肪酸在经过氧化、分解、脱水、脱酸等反应后,最终会形成羰基化

合物、酸、醇、酯等构成牛乳主要风味的挥发性成分。在经过脱脂工艺处理后,牛乳中大部分脂肪被去除,使得脱脂牛乳整体风味产生很大的变化。结果表明,利用 GC-IMS 可以表征全脂和脱脂乳中的特征挥发性化合物,进而采用 PCA 分析可以对全脂牛乳和脱脂牛乳进行区分。

3 讨论与结论

本研究采用 GC-IMS 可视化分析技术对全脂牛乳和脱脂牛乳挥发性风味化合物整体分析,共鉴定出 26 种挥发性成分,其中醛、酮及酯类物质含量较高。脱脂前后牛乳中挥发性风味物质种类相同,但由于脱脂后乳中脂肪含量减少、脱脂过程中脂质氧化反应以及乳脂球膜破裂等现象的发生,部分挥发性物质含量发生显著变化。利用挥发性成分 GC-IMS 指纹图谱结合载荷图共筛选出 10 种与脱脂工艺相关的差异挥发性物质,脱脂处理后 1-戊醇、2-庚酮、丁酸乙酯和 2-甲基丁酸乙酯含量显著降低,而辛醛、正壬醛、乙酸戊酯、*E*-2-庚烯醛、己酸乙酯和 2-辛酮含量显著增加。由于 2-庚酮、辛醛、正壬醛等化合物含量的改变,脱脂处理后牛乳中脂肪氧化等异味可能降低,而青草味可能更明显。本研究明确了脱脂工艺对牛乳挥发性风味物质的影响,可为脱脂乳产品营养成分的相关研究提供理论参考,也可为消费者购买脱脂乳产品提供指导。

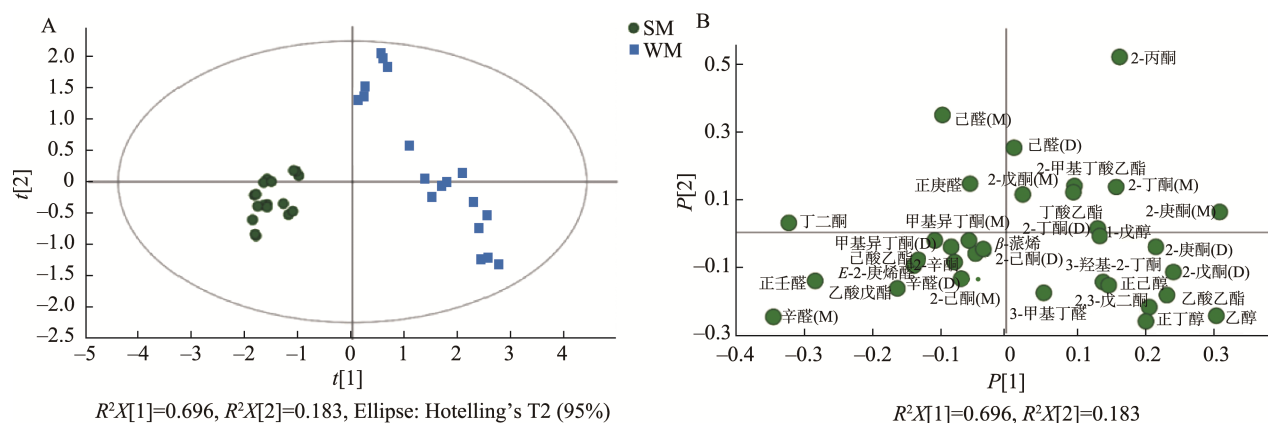


图 4 全脂牛乳和脱脂牛乳挥发性成分 PCA (A)和载荷图(B)

Fig.4 PCA (A) and Loading plot (B) for volatile compounds in whole milk and skim milk

参考文献

- PEREIRA PC, VICENTE F. Chapter 13-milk nutritive role and potential benefits in human health [J]. *Nutr Dairy Implicat Health Dis*, 2017, 161-176.
- ZHANG X, CHEN L, AI N, *et al*. Lipase-catalyzed enhancement of milk flavor components in the application of modified skim milk products [J]. *J Food Meas Charact*, 2021, 15(5): 4256-4266.
- MU S, STIEGER M, BOESVELDT S. Olfactory discrimination of fat content in milks is facilitated by differences in volatile compound composition rather than odor intensity [J]. *Food Chem*, 2022, 393: 133357.
- NORRIS GH, JIANG C, RYAN J, *et al*. Milk sphingomyelin improves lipid metabolism and alters gut microbiota in high fat diet-fed mice [J]. *J Nutr Biochem*, 2016, 30: 93-101.
- SUN Q, MA J, HANNIA C, *et al*. Plasma and erythrocyte biomarkers of dairy fat intake and risk of ischemic heart disease [J]. *Am J Clin Nutr*, 2007, 86(4): 929-937.

- [6] REHM CD, DREWNOWSKI A, MONSIVAIS P. Potential population-level nutritional impact of replacing whole and reduced-fat milk with low-fat and skim milk among US children aged 2-19 years [J]. *J Nutr Educ Behav*, 2015, 47(1): 61-68.
- [7] 叶美霞, 李荣, 姜子涛, 等. 基于超快速气相电子鼻研究不同类型 UHT 牛奶的挥发性风味特征[J]. *食品科学*, 2022, 43(10): 11.
- YE MX, LI R, JIANG ZT, *et al.* Analysis of volatile flavor characteristics of different kinds of UHT-treated milk using electronic nose with ultra-fast gas chromatography [J]. *Food Sci*, 2022, 43(10): 11.
- [8] REIS MG, HARRIS P, BERRY C, *et al.* Tracking changes in volatile components and lipids after homogenisation and thermal processing of milk [J]. *Int Dairy J*, 2019, 103: 104624.
- [9] FRANCIS LL, CHAMBERS DH, KONG SH, *et al.* Serving temperature effects on milk flavor, milk aftertaste, and volatile compound quantification in nonfat and whole milk [J]. *J Food Sci*, 2010, 70(7): s413-s418.
- [10] PAN MH, TONG LJ, NASI A, *et al.* Comparison of sensory and electronic tongue analysis combined with HS-SPME-GC-MS in the evaluation of skim milk processed with different preheating treatments [J]. *Molecules*, 2019, 24(9): 1650.
- [11] 艾娜丝, 仝令君, 张晓梅, 等. 全脂乳与脱脂乳挥发性风味成分对比分析[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(11): 6.
- AI NS, TONG LJ, ZHANG XM, *et al.* Comparative analysis of volatile flavour composition in whole milk and skim milk [J]. *Food Res Dev*, 2016, 37(11): 6.
- [12] TONG L, YI H, WANG J, *et al.* Effect of preheating treatment before defatting on the flavor quality of skim milk [J]. *Molecules*, 2019, 24(15): 2824.
- [13] CHI X, SHAO Y, PAN M, *et al.* Distinction of volatile flavor profiles in various skim milk products via HS-SPME-GC-MS and E-nose [J]. *Eur Food Res Technol*, 2021, 247(6): 1539-1551.
- [14] NASI AI, LIU HL, WANG J, *et al.* Triple-channel comparative analysis of volatile flavour composition in raw whole and skim milk via electronic nose, GC-MS and GC-O [J]. *Anal Methods*, 2015, 7(10): 4278-4284.
- [15] YAO W, CAI Y, LIU D, *et al.* Analysis of flavor formation during production of Dezhou braised chicken using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) [J]. *Food Chem*, 2022, 370: 130989.
- [16] ZEEV K. Applications of ion mobility spectrometry (IMS) in the field of foodomics [J]. *Food Res Int*, 2013, 54(1): 1146-1151.
- [17] YIN J, WU M, LIN R, *et al.* Application and development trends of gas chromatography-ion mobility spectrometry for traditional Chinese medicine, clinical, food and environmental analysis [J]. *Microchem J*, 2021, 168: 106527.
- [18] GARRIDO-DELGADO R, DOBAO-PRIETO MDM, ARCE L, *et al.* Determination of volatile compounds by GC-IMS to assign the quality of virgin olive oil [J]. *Food Chem*, 2015, 187: 572-579.
- [19] CAVANNA D, ZANARDI S, DALL'ASTA C, *et al.* Ion mobility spectrometry coupled to gas chromatography: A rapid tool to assess eggs freshness [J]. *Food Chem*, 2019, 271: 691-696.
- [20] MÁRQUEZ-SILLERO I, CÁRDENAS S, SIELEMANN S, *et al.* On-line headspace-multicapillary column-ion mobility spectrometry hyphenation as a tool for the determination of off-flavours in foods [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1333: 99-105.
- [21] JIA S, LI Y, ZHUANG S, *et al.* Biochemical changes induced by dominant bacteria in chill-stored silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) and GC-IMS identification of volatile organic compounds [J]. *Food Microbiol*, 2019, 84: 103248.
- [22] WANG S, CHEN H, SUN B. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) [J]. *Food Chem*, 2020, 315: 126158.
- [23] 葛含光, 张民, 崔颖, 等. 离子迁移谱技术及其在食品检测中的应用 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(2): 391-398.
- GE HG, ZHANG M, CUI Y, *et al.* Ion mobility spectrometry and its application in food test [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(2): 391-398.
- [24] YANG Y, WANG B, FU Y, *et al.* HS-GC-IMS with PCA to analyze volatile flavor compounds across different production stages of fermented soybean whey tofu [J]. *Food Chem*, 2021, 346: 128880.
- [25] FENG D, WANG J, JI XJ, *et al.* HS-GC-IMS detection of volatile organic compounds in yak milk powder processed by different drying methods [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2021, 141: 110855.
- [26] JO Y, BENOIST DM, BARBANO DM, *et al.* Flavor and flavor chemistry differences among milks processed by high-temperature, short-time pasteurization or ultra-pasteurization [J]. *J Dairy Sci*, 2018, 101(5): 3812-3828.
- [27] SONG J, SHAO Y, YAN Y, *et al.* Characterization of volatile profiles of three colored quinoas based on GC-IMS and PCA [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2021, 146: 111292.
- [28] VAGENAS G, ROUSSIS IG. Fat-derived volatiles of various products of cows', ewes', and goats' milk [J]. *Int J Food Prop*, 2012, 15(3): 665-682.
- [29] VALERO E, VILLAMIEL M, MIRALLES B, *et al.* Changes in flavour and volatile components during storage of whole and skimmed UHT milk [J]. *Food Chem*, 2001, 72(1): 51-58.
- [30] VAZQUEZ-LANDAUERDE PA, VELAZQUEZ G, TORRES JA, *et al.* Quantitative determination of thermally derived off-flavor compounds in milk using solid-phase microextraction and gas chromatography [J]. *J Dairy Sci*, 2005, 88(11): 3764-3772.
- [31] STEWART A, GRANDISON A, FAGAN C, *et al.* Changes in the volatile profile of skim milk powder prepared under different processing conditions and the effect on the volatile flavor profile of model white chocolate [J]. *J Dairy Sci*, 2018, 101(10): 8822-8836.
- [32] WILKES JG, CONTE ED, KIM Y, *et al.* Sample preparation for the analysis of flavors and off-flavors in foods [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 880(1-2): 3-33.
- [33] HOUGAARD AB, VESTERGAARD JS, VARMING C, *et al.* Composition

- of volatile compounds in bovine milk heat treated by instant infusion pasteurisation and their correlation to sensory analysis [J]. *Int J Dairy Technol*, 2011, 64(1): 34–44.
- [34] TAYLOR AJ, LINFORTH R. *Food flavour technology* 2th ed [M]. Hong Kong: Blackwell, 2010.
- [35] CONTADOR R, DELGADO FJ, GARCIA-PARRA J, *et al.* Volatile profile of breast milk subjected to high-pressure processing or thermal treatment [J]. *Food Chem*, 2015, 180: 17–24.
- [36] GIOACCHINI AM, MAURO S, MICHELE G, *et al.* Characterization of the volatile organic compounds of Italian ‘Fossa’ cheese by solid-phase microextraction gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2010, 24(23): 3405–3412.
- [37] 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 SN, LU J, FENG XY, *et al.* Effect of heat treatment on Maillard reaction degree and volatile components of milk [J]. *Food Sci*, 2021, 42(14): 9–15.
- [38] JUKKOLA A, HOKKANEN S, KÄMÄRÄINEN T, *et al.* Changes in milk fat globules and membrane lipids under the shear fields of microfiltration and centrifugation [J]. *J Membrane Sci*, 2018, 573: 218–225.
- [39] YANG P, LIU C, SONG H, *et al.* Sensory-directed flavor analysis of off-flavor compounds in infant formula with deeply hydrolyzed milk protein and their possible sources [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2020, 119: 108861.
- [40] HOLLAND R, LIU SQ, CROW VL, *et al.* Esterases of lactic acid bacteria and cheese flavour: Milk fat hydrolysis, alcoholysis and esterification [J]. *Int Dairy J*, 2005, 15(6–9): 711–718.
- [41] 李娟, 任芳, 甄大卫, 等. 气相色谱-离子迁移谱分析乳制品挥发性风味化合物[J]. *食品科学*, 2021, 42(10): 235–240.
- LI J, REN F, ZHEN DW, *et al.* Analysis of volatile flavor compounds dairy products by gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Food Sci*, 2021, 42(10): 235–240.
- [42] TORNAMBÉ G, CORNU A, PRADEL P, *et al.* Changes in terpene content in milk from pasture-fed cows [J]. *J Dairy Sci*, 2006, 89(6): 2309–2319.
- [43] SZÉKELYHIDI R, LAKATOS EH, SIK B, *et al.* Development of new HS-SPME-GC-MS technique to the measurement of volatile terpenoid profile of milk [J]. *Food Anal Methods*, 2021, 14: 2585–2596.
- (责任编辑: 郑 丽 张晓寒)

作者简介



董雅静, 硕士研究生, 主要研究方向
为营养与食品安全。
E-mail: 2934451948@qq.com



张九凯, 博士, 研究员, 主要研究方向
为食品真伪鉴别。
E-mail: zhjk_caiq@163.com