

国内外典型常温纯牛奶的风味品质分析

潘明慧¹, 曹宏芳^{2,3}, 王彩云^{2,3}, 杨蕾蕾², 艾娜丝^{1*}, 孙宝国¹

(¹北京工商大学 北京食品营养与人类健康高精尖创新中心 北京市食品添加剂工程技术研究中心 北京 100048

²内蒙古伊利实业集团股份有限公司 呼和浩特 010110

³内蒙古乳业技术研究院有限责任公司 呼和浩特 010110)

摘要 牛奶演变为生活中常见的食品,离不开成熟的常温奶生产技术。随着人们对健康生活和营养食品的追求,牛奶的销量呈稳步上升趋势。近年来的乳制品事件使国人对国产牛奶的信心较为薄弱,纯牛奶的进口量逐年增长,“进口牛奶优于国产牛奶”观念盛行。本文以典型的 2 款国产纯牛奶和 4 款进口纯牛奶为研究对象,采用固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术对国产纯牛奶和进口纯牛奶中的风味物质进行定性、定量分析,结果发现进口纯牛奶挥发性风味组分中酮类、酸类和含硫化合物含量较高,其中 2-庚酮、2-壬酮和 2-十一酮含量约为国产纯牛奶的 2 倍,结合智能感官和描述性感官评价进行整体滋气味的评估(1~7 分制),发现国内的纯牛奶样品感官轮廓相似,且乳香味和乳脂味较浓,异味(牛膻味、金属味和青草味)和蒸煮味较弱,整体喜好度评分较高,分别为 5.8 和 5.9 分,而进口纯牛奶样品的乳香味和乳脂味较弱且异味较重,整体喜好评分不超过 4.0 分。

关键词 常温奶; 风味; 智能感官; 感官评价; 国内外

文章编号 1009-7848(2022)05-0271-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.05.029

牛奶含有丰富的乳蛋白和矿物质,易被人体消化吸收,是人体重要的营养来源,被称为“白色血液”^[1]。同时牛奶是最接近人类“全价食品”模式的食物,膳食中最完美的食物之一^[2-3]。随着人们更健康、更营养的饮食习惯的发展,对牛奶的消费和需求逐年上升,而“进口纯牛奶优于国产奶”的观念也随之盛行。据统计数据显示,2018 年我国包装牛奶的进口数量是 67.33 万 t,2019 年我国包装牛奶的累计进口量达 89.06 万 t,2020 年 1~11 月份的包装牛奶的进口量已超 92 万 t。包装牛奶的进口量呈显著上升趋势。有研究者针对进口牛奶的保质期、安全及营养进行对比,发现进口牛奶的保质期普遍比国产牛奶长约 1 倍,如 UHT 常温牛奶,国产的保质期平均约 6 个月,而进口的保质期约 1 年,然而同种品牌的牛奶在其本土国家的保质期也仅是 3~6 个月。进口常温奶通常采用海运,从运输、安检到上架基本要耗时约 3 个月时

间,如果保质期为 6 个月,就说明上架时已经到临保质期^[4]。此外,有研究表明存储和运输的条件也会对牛奶的风味和口感产生不同程度的影响^[5-6]。在国内购买的进口牛奶新鲜度及感官品质都有待验证。据海关统计数据,进口牛奶的抽检不合格率相对较高^[7],尤其是进口的巴氏奶,抽检不合格率高达 50%。进口牛奶通过对灭菌工艺的调整延长其保质期^[8],使得牛奶中有益健康的活性成分含量减少,如乳铁蛋白、乳球蛋白和乳白蛋白;而有害健康的副产物增加,如糠氨酸、乳果糖等^[9]。

基于上述原因,本论文选用销量较高且较典型的 2 款国产牛奶和 4 款进口牛奶的风味品质进行对比分析,从风味品质的视角阐述国产牛奶与进口牛奶的差别,同时结合定量描述性感官评价法评估牛奶的感官属性及其强度,为消费者选择国产纯牛奶和进口纯牛奶提供试验依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

所有试验样品均经过 UHT 牛奶灭菌工艺处理(如图 1 所示),其中 2 款典型的国产牛奶来自中国乳都——内蒙古呼和浩特,将其分别命名为 C1、C2;4 种销量相对较高且典型的进口牛奶分别

收稿日期: 2021-05-18

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目
(31801571)

作者简介: 潘明慧(1996—),女,硕士生

通信作者: 艾娜丝 E-mail: ainasi@btbu.edu.cn

从德国进口 1 种、新西兰进口 2 种、澳大利亚 1 种,分别命名为 A1、A2、A3、A4,样品的详细信息如表 1 所示。



图 1 牛奶的 UHT 灭菌工艺流程

Fig.1 UHT sterilization process of milk

表 1 UHT 纯牛奶的详细样品信息

Table 1 Detailed sampling information of UHT pure whole milk

样品编号	产地	保质期	生产日期	蛋白质质量浓度/ $\text{g} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$	脂肪质量浓度/ $\text{g} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$	碳水化合物质量浓度/ $\text{g} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$
C1	内蒙古呼和浩特	6 个月	2019.08.21	3.2	3.8	5.0
C2	内蒙古呼和浩特	6 个月	2019.08.15	3.2	4.0	4.8
A1	德国	1 年	2019.03.15	3.3	3.5	4.8
A2	新西兰	1 年	2019.04.19	3.3	3.5	4.8
A3	新西兰	1 年	2019.02.21	3.5	3.5	4.7
A4	澳大利亚	1 年	2019.03.08	3.3	3.4	5.1

2-甲基-3-庚酮(色谱纯级)、正构烷烃($\text{C}_6\text{-C}_{30}$, 色谱纯级),美国 Sigma 公司;氯化钠(分析纯级),西陇科学股份有限公司;所有风味物质标准品(色谱纯级,纯度>99.9%),日本 TCI 公司。

1.2 仪器与设备

Trace DSQII 气相色谱-质谱联用仪(配 EI 离子源及 Xcalibur 数据处理系统),美国 Thermo Finnigan 公司;SA402B 味觉分析系统(配 AAE、CTO、CAO、C00、AL1 和 GL1 传感器及 Taste 数据处理系统),日本 Insent 公司;PEN3 电子鼻(配 10 个金属氧化物半导体型化学传感元件及 Winmuster 数据处理软件),德国 AIRSENSE 公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器;AL204 精密分析天平,瑞士 METTLER TOLEDO 公司。

1.3 方法

1.3.1 SPME-GC-MS 分析

1.3.1.1 固相微萃取 准确移取 8 mL 牛奶样品于 20 mL 顶空萃取瓶中,加入 (1.0000 ± 0.0005) g 氯化钠和 10 μL 内标(2-甲基-3-庚酮,质量浓度为 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$),40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴平衡 20 min,磁力搅拌速度为 20 r/min。平衡后用已活化好的 PDMS/DVB 萃取头顶空吸附 30 min 后,将萃取头插入 GC 进

样口解析 5 min。每个样品重复测定 3 次。

1.3.1.2 色谱条件 DB-WAX 毛细管色谱柱(30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$);进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,不分流进样;载气为氦气,流速为 1.0 mL/min;升温程序:初始温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,不保持,以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 90 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,再以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 210 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,总升温程序运行时间为 42 min。

1.3.1.3 质谱条件 色谱-质谱传输线温度为 230 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度为 250 $^{\circ}\text{C}$;离子化方式:电离轰击(EI),电子能量为 70 eV;质量扫描范围:45~350 u。

1.3.1.4 定性方法 采用 NIST 谱库离子比对(Mass spectrum, MS)、保留指数(Retention index, RI)及标准品定性(Standard, Std)3 种方法对检测的风味物质进行定性分析。

1.3.1.5 定量方法 采用内标法半定量,以 2-甲基-3-庚酮为内标,通过各组分峰面积与内标峰面积比等于各组分质量浓度与内标质量浓度比,计算各风味物质的质量浓度。

1.3.2 智能感官分析

1.3.2.1 电子鼻(Electronic nose, E-nose) 取 8 mL 牛奶样品于顶空瓶中,加入 (1.0000 ± 0.0005) g 的氯化钠,40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴平衡 20 min,磁力搅拌速率为

20 r/min, 然后插入电子鼻探头吸取顶空部位的气体, 分析样品中的挥发性物质。

电子鼻参数设置: 样品测试间隔时间为 1 s, 清洗时间 120 s, 归零时间 10 s, 样品准备时间 5 s, 测定时间 120 s, 载气流速 200 mL/min, 进样流量 200 mL/min。测定温度为室温 25 ℃。每个样品平行测定 3 次。传感器响应信号在 90 s 基本稳定, 选定信号采集时间为 115~120 s 的稳定传感信号进行分析。

1.3.2.2 电子舌 (Electronic tongue, E-tongue)

试验开始前对传感器和参比电极进行活化, 然后连接传感器并对传感器进行自检。自检通过后, 将样品和参比液加至电子舌专用杯刻度线, 约 35 mL, 对样品除甜味外的滋味进行测定, 甜味用 GL1 传感器单独测定, 检测温度为室温 25 ℃。每个样品测定 4 个平行。检测结果用 Taste analysis application 软件进行数据链接和修正(以参比液为对照), 然后将电势值转化为味觉值。

1.3.3 描述性感官评价 选择乳香味、乳脂味、清香味、蒸煮味、金属味、牛膻味、稠厚度、青草味、甜味及咸味共 10 个属性对 6 个牛奶样品进行描述

性感官评价, 同时对样品的整体喜好度进行打分, 具体属性描述及评分标准见表 2^[10]。

试验筛选 20 名有丰富的乳制品评价经验的人员进行样品的定量描述性感官评价, 60 名消费者进行样品的整体喜好度评价。将 6 个牛奶样品以 3 位随机数字编码并随机顺序呈递给评价人员进行评价, 评价人员可用无盐饼干和饮用水清除余味后进行下一个样品的评价, 定量描述性评价采用 1~7 分制, 1 分表示无此属性, 2~3 分表示此属性较淡, 4 分表示适中, 5~6 分表示此属性较强, 7 分表示此属性极强; 整体喜好度评价也采用 1~7 分制, 1 分表示非常不喜欢, 2~3 分表示比较不喜欢, 4 分表示喜好度一般, 可以接受, 5~6 分表示比较喜欢, 7 分表示非常喜欢。

1.4 数据处理

所有试验均重复 3 次, 数据以平均值±标准差显示。使用 SPSS Statistics 22.0 进行单因素方差分析 (One-way ANOVA) 和聚类分析 (Cluster analysis, CA); 采用 SIMCA 14.1 进行样品的主成分分析 (Principle component analysis, PCA), 并绘制载荷图; 采用 Origin 2018 完成其余绘图。

表 2 定量描述性检验及整体喜好度评分标准

Table 2 Standard of quantitative descriptive analysis and overall preference

评价属性	属性描述	评分标准(1~7分)				
		1分	2~3分	4分	5~6分	7分
乳香味	牛奶原本具有的奶香味的程度	无乳香味	乳香味较淡	乳香味适中	乳香味较浓	乳香味极浓
乳脂味	牛奶在口腔中残留的脂肪感强度	无乳脂味	乳脂味较淡	乳脂味适中	乳脂味较浓	乳脂味极浓
清香味	牛奶中类似水果的清香、新鲜味道	无清香味	清香味较淡	清香味适中	清香味较浓	清香味极浓
甜味	品尝样品时口腔感受到的甜味强度	无甜味	甜味较淡	甜味适中	甜味较强	甜味极强
咸味	品尝样品时口腔感受到的咸味强度	无咸味	咸味较淡	咸味适中	咸味较强	咸味极强
稠厚度	牛奶在口腔当中的滑度、稀稠及流动性的综合体现	样品极稀	样品较稀	稀稠适中	样品较稠	样品极稠
蒸煮味	牛奶中过热蒸煮后残留的味道	无蒸煮味	蒸煮味较弱	蒸煮味适中	蒸煮味较强	蒸煮味极强
牛膻味	牛奶中的腥味或牛的膻味等	无牛膻味	牛膻味较弱	牛膻味适中	牛膻味较强	牛膻味极强
金属味	牛奶中类似金属的味道的强度	无金属味	金属味较弱	金属味适中	金属味较强	金属味极强
青草味	牛奶中类似青草或泥土的味道	无青草味	青草味较弱	青草味适中	青草味较强	青草味极强
整体喜好度	样品综合评价后的整体喜好程度	非常不喜欢	比较不喜欢	喜好度适中	比较喜欢	非常喜欢

2 结果与分析

2.1 风味物质定性定量结果

样品中的定性定量结果如表 3 所示。在 6 种

牛奶样品中共定性出 22 种挥发性风味物质, 其中酮类物质种类最多(8 种), 酸类和烃类次之(各 5 种), 此外包括醇类物质 2 种、醛类物质和含硫化

合物各1种。根据定量结果,针对每类风味物质在国内外常温奶样品中的质量浓度对比分布如图2所示。

酮类物质是牛奶中的特征香气组分,尤其是甲基酮类物质^[11],在适宜浓度条件下,一般具有清香和果香味^[12],对牛奶的风味具有贡献作用。牛奶中酮类物质的产生主要由热加工过程中的脂肪降解^[13]和游离脂肪酸经氧化为 β -酮酸后脱羧反应^[14]产生。由图2和表3看出,酮类物质中,2-庚酮、2-辛酮、2-十一酮和2-壬酮在6种牛奶样品中均有检出,且2-庚酮、2-壬酮和2-十一酮在进口牛奶样品中的质量浓度显著($P < 0.05$)高于国内样品。2-癸酮、2-十五酮和苯乙酮仅在国内样品中检出,而在进口牛奶样品中未检出。2-癸酮和苯乙酮分别具有花香气味和坚果香气^[15],苯乙酮由苯基丙氨酸的 β -氧化形成酮酸后经脱羧生成^[16],同时有文献报道,苯乙酮与奶酪的香气强度呈正相关^[17]。此外,2-十三酮具有木质香气^[18],仅在4个进口牛奶样品中检出,有研究证明2-十三酮对奶油和奶味香精的风味品质具有贡献作用^[18-20],但在牛奶中少有检出。

脂肪酸类物质主要由乳中甘油三酯经脂解酶水解产生^[21],酸类物质的阈值相对较低,尤其是中短链脂肪酸^[22],对乳制品的风味具有贡献作用。此外,脂肪酸不仅本身是香气活性物质,还是酮、醛、内酯、酯类化合物的前体物质^[23],试验中共检测出5种酸类物质,其中辛酸和癸酸通常具有腐败味和刺激性气味,在国内外样品中均有检出,但在国外牛奶样品的质量浓度显著($P < 0.05$)高于国内样品。在国内样品中未有乙酸检出,丁酸在低浓度时有较浓郁的奶香味,在两个国内样品和澳大利亚进口样品(A4)中检出。

烃类化合物是一类典型的挥发性化合物。烃类物质的生成主要与饲料有关^[25],它们也可通过脂肪自动氧化过程或类胡萝卜素的分解形成,因其具有很高的感知阈值,对牛奶的风味影响较小^[26]。烃类物质中,仅异十二烷和癸烷在国内牛奶中检出,而 α -蒎烯、十二烷和十五烷未检出。异十二烷又名2,2,4,6,6-五甲基庚烷,在烃类物质中浓度相对较高,曾多次在牛奶中检出^[26-28],然而其产生机制及香气贡献尚不清楚。醇类物质来源于多种代谢途径,是重要的挥发性化合物,在乳制品

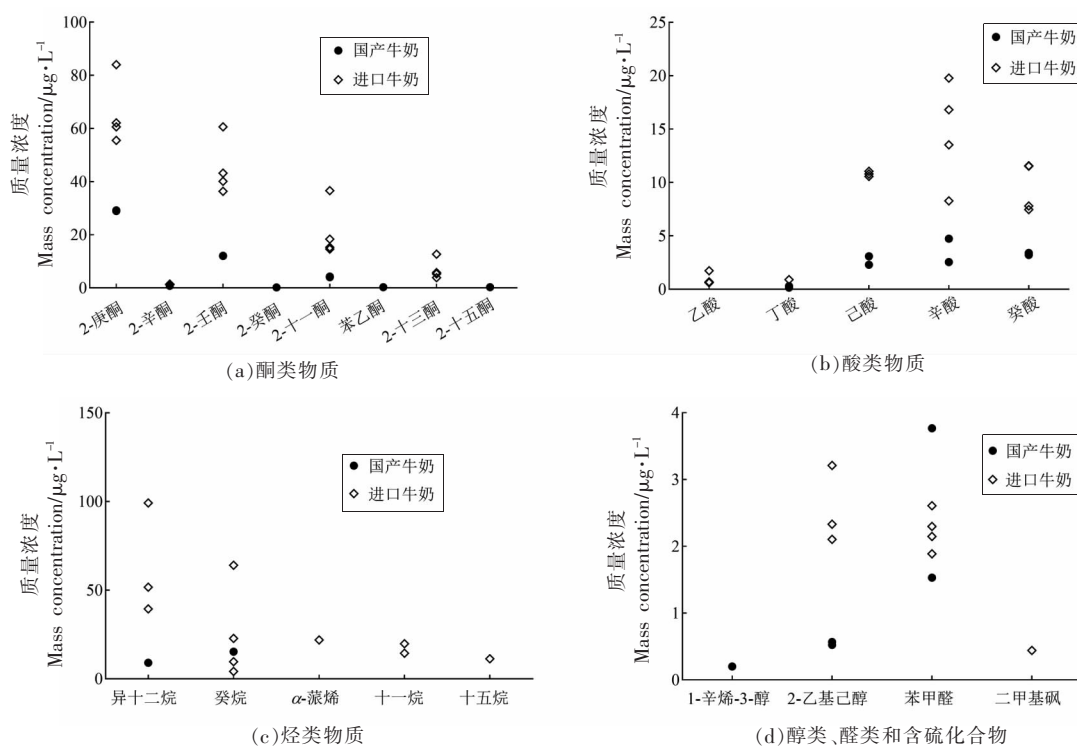


图2 各风味组分在国内外常温奶样品中的质量浓度对比情况

Fig.2 Comparison of the mass concentration of volatile compounds between UHT milk in China and abroad

表 3 国内外常温牛奶样品的挥发性风味物质定性定量结果
Table 3 Qualitative and quantitative results of volatile compounds among UHT milk from China and abroad

序号	物质名称	保留指数		质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$								定性方法
		计算值	文献值 ^[4]	C1	C2	A1	A2	A3	A4			
酮类												
1	2-庚酮	1 177	1 180	28.92 ± 1.04 ^e	29.17 ± 4.14 ^e	55.56 ± 3.89 ^b	84.03 ± 2.02 ^a	60.62 ± 5.33 ^b	62.14 ± 3.49 ^b	MS, RI Std		
2	2-辛酮	1 280	1 297	1.05 ± 0.31 ^{ab}	0.79 ± 0.07 ^b	1.21 ± 0.26 ^{ab}	1.42 ± 0.23 ^a	1.41 ± 0.25 ^a	1.39 ± 0.03 ^a	MS, RI Std		
3	2-壬酮	1 385	1 387	12.09 ± 0.44 ^d	12.01 ± 0.94 ^d	36.40 ± 4.53 ^c	60.59 ± 2.53 ^a	40.10 ± 0.28 ^{bc}	43.24 ± 0.86 ^b	MS, RI Std		
4	2-癸酮	1 489	1 489	-	0.17 ± 0.07	-	-	-	-	MS, RI Std		
5	2-十一酮	1 597	1 599	4.26 ± 0.09 ^c	4.06 ± 0.33 ^c	14.64 ± 0.94 ^{bc}	36.64 ± 14.63 ^a	18.38 ± 3.24 ^b	15.27 ± 0.57 ^{bc}	MS, RI Std		
6	苯乙酮	1 643	1 627	0.28 ± 0.04	-	-	-	-	-	MS, RI Std		
7	2-十三酮	1 809	1 814	-	-	5.83 ± 0.63 ^b	12.74 ± 1.94 ^a	5.32 ± 0.65 ^{bc}	3.89 ± 0.92 ^c	MS, RI Std		
8	2-十五酮	2 019	2 021	0.27 ± 0.05	-	-	-	-	-	MS, RI Std		
烃类												
9	异十二烷	949	943	-	9.09 ± 1.14 ^d	-	39.41 ± 12.67 ^c	99.24 ± 3.28 ^a	51.72 ± 3.88 ^b	MS, RI Std		
10	癸烷	998	1 000	-	15.35 ± 0.31 ^c	4.18 ± 0.44 ^c	9.70 ± 3.77 ^d	64.06 ± 2.58 ^a	22.82 ± 1.66 ^b	MS, RI Std		
11	α -蒎烯	1 012	1 094	-	-	-	-	-	21.87 ± 1.30	MS, RI Std		
12	十二烷	1 176	1 200	-	-	-	-	19.80 ± 10.36	14.49 ± 6.38	MS, RI Std		
13	十五烷	1 493	1 500	-	-	-	11.28 ± 5.82	-	-	MS, RI Std		
酸类												
14	乙酸	1 455	1 454	-	-	0.63 ± 0.08 ^{bc}	1.73 ± 0.79 ^a	0.68 ± 0.11 ^b	0.60 ± 0.03 ^{bc}	MS, RI Std		
15	丁酸	1 628	1 628	0.15 ± 0.05 ^c	0.29 ± 0.12 ^b	-	-	-	0.90 ± 0.10 ^a	MS, RI Std		
16	己酸	1 844	1 849	2.31 ± 0.16 ^b	3.1 ± 0.42 ^b	11.05 ± 1.21 ^a	-	10.56 ± 1.94 ^a	10.80 ± 0.81 ^a	MS, RI Std		
17	辛酸	2 059	2 050	2.54 ± 0.59 ^c	4.74 ± 1.74 ^c	8.27 ± 0.97 ^{bc}	19.77 ± 5.76 ^c	13.53 ± 4.88 ^{ab}	16.82 ± 2.78 ^a	MS, RI Std		
18	癸酸	2 271	2 279	3.39 ± 1.09 ^b	3.21 ± 0.84 ^b	7.46 ± 3.80 ^{ab}	11.53 ± 3.39 ^a	11.56 ± 3.66 ^a	7.80 ± 0.70 ^{ab}	MS, RI Std		
醇类												
19	1-辛烯-3-醇	1 458	1 430	-	0.20 ± 0.10	-	-	-	-	MS, RI Std		
20	2-乙基己醇	1 495	1 484	0.52 ± 0.05 ^c	0.56 ± 0.12 ^c	2.10 ± 0.11 ^b	-	3.21 ± 0.63 ^a	2.33 ± 0.63 ^b	MS, RI Std		
醛类												
21	苯甲醛	1 511	1 508	3.76 ± 1.06 ^a	1.53 ± 0.40 ^c	1.89 ± 0.16 ^{bc}	2.29 ± 0.26 ^{bc}	2.14 ± 0.40 ^{bc}	2.60 ± 0.04 ^b	MS, RI Std		
含硫化合物												
22	二甲基硫	1 922	1 912	-	-	0.43 ± 0.20	-	-	-	MS, RI Std		

注:不同小写字母表示样品间风味组分质量浓度具有显著性差异($P < 0.05$)。

中具有果味、甜味和苦味等贡献^[26]。试验中检测出醇类物质有2种,包括1-辛烯-3-醇和2-乙基己醇,其中1-辛烯-3-醇具有典型的蘑菇香气,超过适当的浓度水平,会导致样品带有金属味^[29]。2-乙基己醇是在牛奶中经常被检测的风味组分^[26-28,30],然而其阈值相对较高且在样品中浓度较低,对牛奶的风味贡献较小。

苯甲醛具有典型的苦杏仁和焦糖香气,对牛奶整体良好风味的形成有重要作用^[31],在国内牛奶样品C1中的质量浓度显著($P < 0.05$)高于其余样品。含硫化合物对乳制品的风味影响较大,通常大多数含硫化合物与乳制品中的蒸煮味有关,也有含硫化合物对乳制品的风味具有贡献作用,如甲硫醇(奶酪中的关键香气物质^[32])。试验中仅有

二甲基砷一种含硫化合物在样品A1中检出。

国内外常温牛奶的挥发性风味组分的质量浓度差异具有一定的规律性,然而牛奶样品整体的风味品质与风味物质间的协调作用有关。基于国内外样品中的风味物质的定性定量结果,对样品进行主成分分析(Principle component analysis, PCA)和聚类分析(Cluster analysis, CA),如图3所示。

从图3中可看出,基于样品中的挥发性风味物质的定性定量结果,国内外常温牛奶样品区分效果明显,国内两个牛奶(C1、C2)区别于国外的牛奶样品聚为一类,德国进口牛奶(A1)相较于新西兰和澳大利亚进口牛奶在挥发性风味组分中更接近与国产牛奶。

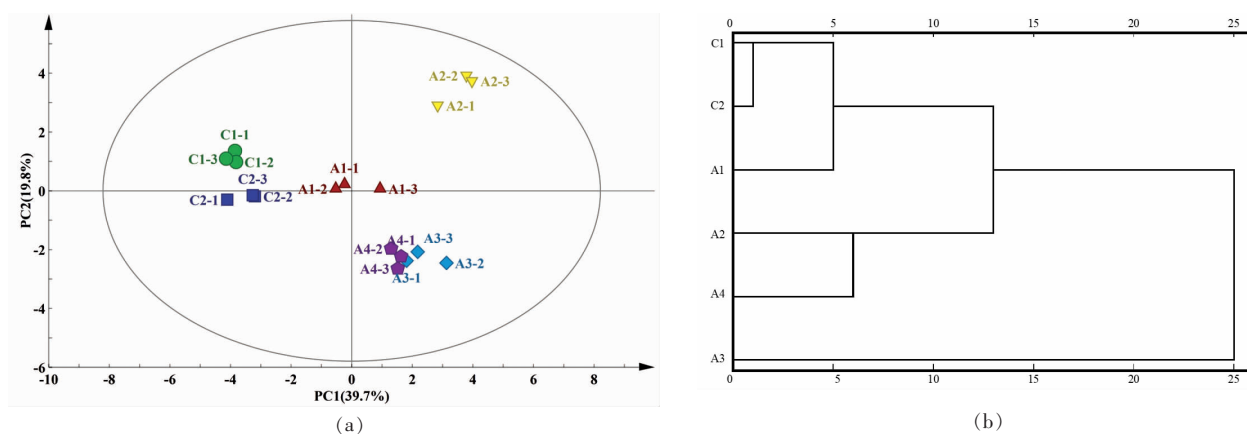


图3 基于风味物质定性定量结果国内外常温奶样品的主成分分析(a)和聚类分析(b)

Fig.3 PCA (a) and CA (b) based on the qualitative and quantitative results of UHT milk from China and abroad

2.2 智能感官结果分析

利用电子鼻和电子舌对国内外常温奶样品的滋气味进行智能感官分析。PEN3 电子鼻传感器阵列包括10个金属氧化物传感器,分别为W1S(对烃类物质敏感)、W2S(对醇类物质敏感)、W5S(对氮氧化物敏感)、W6S(对氢气敏感)、W1C(对芳香性化合物敏感)、W3C(对氨类和芳香化合物敏感)、W5C(对烯烃和芳香性化合物敏感)、W1W(对硫化氢敏感)、W2W(对芳香化合物和有机硫化物敏感)、W3S(对碳氢化合物敏感)^[33]。利用电子鼻对国内外牛奶的整体气味进行智能感官分析,根据电子鼻各传感器对样品的响应情况如图4所示。从图中可以看出每个传感器对6个牛奶样品

的响应规律基本相同,传感器响应值随检测时间的增加,呈先上升后下降最后趋于稳定的趋势。其中传感器W5S、W2W和W1W的响应情况最强,分别是对氮氧化物、芳香化合物和有机硫化物气味化合物的检测。样品间每一传感器的响应强度存在差异,选取趋于稳定后的116~120s的响应数据进行后续分析。

利用电子舌对国内外常温奶样品进行整体滋味分析,将5个传感器的电势值转化为相应的9个味觉值,根据样品的味觉值绘制的雷达图如图5所示。从图5中可以看出国内外常温纯牛奶的滋味差异,4个进口牛奶样品的滋味轮廓相似,而2个国内牛奶样品的滋味轮廓极为相似,且国内

牛奶样品的丰富度明显优于进口牛奶,咸味、涩味及涩味的回味相较于进口牛奶较弱,酸味和苦味的回味相对较强。

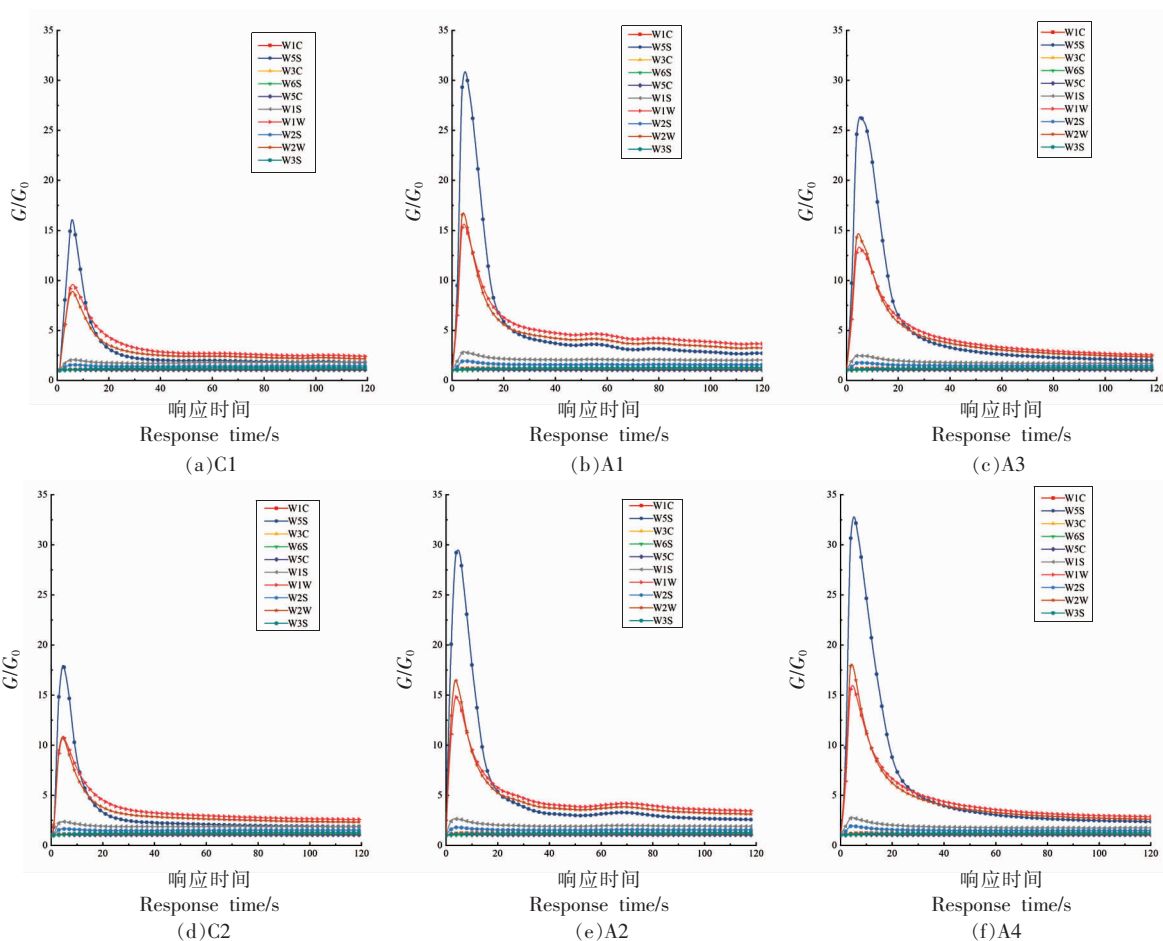


图 4 电子鼻对国内外常温牛奶样品的传感响应情况

Fig.4 Sensing response of E-nose to UHT milk from China and abroad

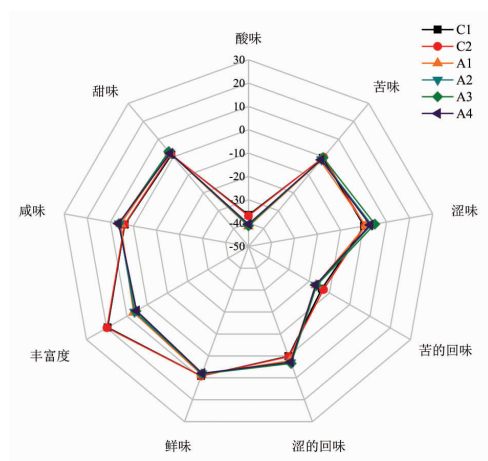


图 5 国内外常温奶的电子舌响应味觉轮廓图

Fig.5 Sensing response of E-tongue to UHT milk from China and abroad

基于电子鼻和电子舌对国内外常温奶样品的智能感官分析结果,对样品进行主成分分析(PCA)和聚类分析(CA),如图 6 所示。根据智能感官分析结果的主成分分析,6 个常温奶样品得到较好的区分效果,国内的 2 个牛奶样品的滋气味最为接近,聚为一类,国外 4 个样品中滋气味相似,样品 A3 和 A4 最为接近,聚为一类,与风味组分的定性定量结果一致。

2.3 描述性感官结果

试验中选择 20 名具有丰富的乳制品评价经验的感官评价人员针对国内外常温奶样品的乳香味、乳脂味等共 10 个感官属性进行评价,根据评价人员的打分结果绘制的风味轮廓图如图 7 所

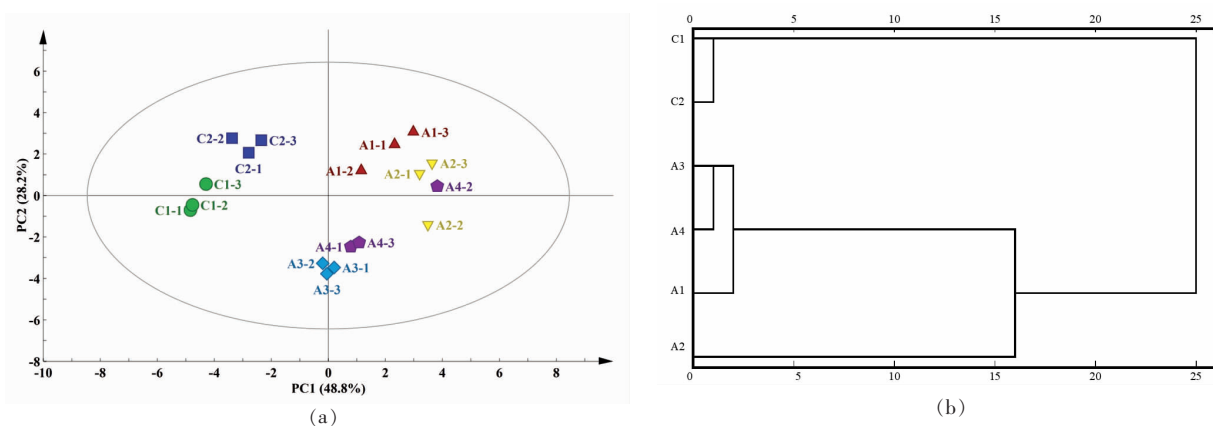


图6 基于智能感官分析结果的国内外常温奶样品主成分分析(a)和聚类分析(b)

Fig.6 PCA (a) and CA (b) based on the the results of intelligent sensory analysis of UHT milk from China and abroad

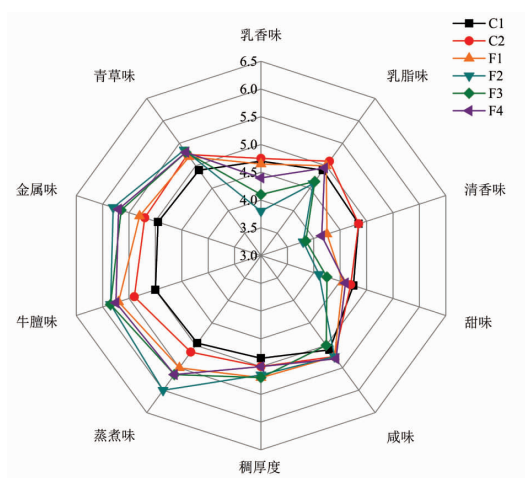


图7 国内外常温奶样品的风味轮廓图

Fig.7 Flavor profile of UHT milk samples from China and abroad

示。从图7可以看出,国内两个牛奶样品感官轮廓相似,乳香味和乳脂味明显优于进口牛奶样品,且异味(牛膻味、金属味和青草味)明显弱于进口牛奶样品,蒸煮味是表征UHT奶受热强度的特征风味^[34],国产的两个牛奶样品的蒸煮味明显弱于进口的牛奶样品;进口牛奶样品的感官轮廓也较为相似,德国和澳大利亚进口牛奶样品(A1和A4)的乳香味、乳脂味相对接近国内牛奶样品,而异味(牛膻味、金属味和青草味)和蒸煮味较强。新西兰进口牛奶(A2和A3)的乳香味、乳脂味、清香味和甜味相对较弱,且异味较强。

选择60位消费者对6种牛奶样品的整体喜好度进行打分,结果如表4所示。两个国内样品的

表4 国内外常温奶的整体喜好度评价结果

Table 4 Overall preference evaluation results of UHT milk from China and abroad

样品编号	C1	C2	A1	A2	A3	A4
整体喜好度评分	5.8	5.9	4.0	3.4	2.7	3.7

整体喜好度评分最高,而新西兰进口牛奶(A2和A3)的整体喜好度相对较差。

3 结论

试验通过对国内外常温牛奶的挥发性风味物质进行定性定量发现进口牛奶中的酮类、酸类和含硫化合物的含量较高。此外,智能感官结果显示国内两个牛奶样品的传感器响应情况相似,且进口牛奶样品的响应情况相似,说明进口牛奶样品间存在相似性且与国内牛奶差异明显。描述性感官评价说明国内牛奶样品的乳香味和乳脂味较浓且异味较弱,整体喜好度评分最好。总之,从风味分析的角度,在国内市场上买的进口牛奶品质相对国产牛奶较弱,一方面因延长保质期采取的过热加工使牛奶中的异味增加,另一方面因长时间的存储和运输使口感变差。国产牛奶在保证新鲜的同时保留了牛奶香浓的口感,是真正适合国人的牛奶,应呼吁消费者建立对国民品牌的自信心。

参 考 文 献

[1] 王铁军,史寒琴,惠建明.一种快速鉴别检测牛奶掺

- 假的方法: 201510940392.4[P]. 2017-09-29 [2021-01-12].
- WANG T J, SHI H Q, HUI J M. Method for quickly identifying and detecting milk adulteration: 201510940392.4[P]. 2017-09-29[2021-01-12].
- [2] LI W X, LI M H, CAO X Y, et al. Quantitative proteomic analysis of milk fat globule membrane (MFGM) proteins from donkey colostrum and mature milk[J]. *Food & Function*, 2019, 10(7): 4256-4268.
- [3] 张养东, 刘月娟, 王宗伟, 等. 牛奶 人类最接近完美的食物[J]. *中国乳业*, 2017(6): 18-20.
- ZHANG Y D, LIU Y J, WANG Z W, et al. Milk is one of the most perfect human food[J]. *China Dairy*, 2017(6): 18-20.
- [4] 李颖. 为什么卖到中国的进口奶保质期变长了[J]. *中国质量万里行*, 2016(10): 40-42.
- LI Y. Why is the shelf life of imported milk sold to China longer[J]. 'China Quality Long March' Magazine, 2016(10): 40-42.
- [5] BOTTIROLI R, APREA E, BETTA E, et al. Application of headspace solid-phase micro-extraction gas chromatography for the assessment of the volatiles profiles of ultra-high temperature hydrolysed-lactose milk during production and storage[J]. *International Dairy Journal*, 2020, 107: 104715.
- [6] LIMBO S, PELLEGRINO L, D'INCECCO P, et al. Storage of pasteurized milk in clear PET bottles combined with light exposure on a retail display case: A possible strategy to define the shelf life and support a recyclable packaging[J]. *Food Chemistry*, 2020, 329: 127116.
- [7] 刘丽. 进口乳品频上黑榜 德运再度中招[J]. *乳品与人类*, 2018(3): 34-35.
- LIU L. Imported dairy products are frequently on the blacklist, and Devondale is once again on the list[J]. *Dairy and Human*, 2018(3): 34-35.
- [8] 李佳. 进口牛奶保质期比国产奶多一倍 多只针对中国市场[J]. *广西质量监督导报*, 2016(3): 45-46.
- LI J. The shelf life of imported milk is more than twice that of domestic milk, and it is only for the Chinese market [J]. *Guangxi Quality Supervision Guide Periodical*, 2016(3): 45-46.
- [9] 农业部奶制品质检中心. 国产奶不错, 国外的奶也没有想像的那么好[J]. *新疆畜牧业*, 2017(4): 44-46.
- Milk and Milk Products Inspection Center of China Ministry of Agriculture and Rural Affairs (Beijing). Domestic milk is better than foreign milk [J]. *Xinjiang Xumuye*, 2017(4): 44-46.
- [10] 杨续金, 侯燕军, 呼斯乐, 等. 凝固型绵羊奶酸奶的发酵特性及活菌数的变化[J]. *食品科学*, (2020-11-23)[2021-01-18] <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20201123.1015.016.html>.
- YANG X J, HOU Y J, HU S L, et al. Fermentation properties of set yogurt made from sheep milk and changes in viable bacterial count during cold storage[J]. *Food Science*, (2020-11-23)[2021-01-18] <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20201123.1015.016.html>.
- [11] PERKINS M L, ELLIOTT A J, D'ARCY B R, et al. Stale flavour volatiles in Australian commercial UHT milk during storage [J]. *Australian Journal of Dairy Technology*, 2005, 60(3): 231-237.
- [12] 侯建平, 刘振民, 杭峰, 等. 干酪脂类的代谢及其对风味的作用[J]. *食品与发酵工业*, 2014, 40(1): 154-159.
- HOU J P, LIU Z M, HANG F, et al. Lipolysis in cheese and flavour development[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2014, 40(1): 154-159.
- [13] JO Y, BENOIST D M, BARBANO D M, et al. Flavor and flavor chemistry differences among milks processed by high-temperature, short-time pasteurization or ultra-pasteurization [J]. *Journal of Dairy Science*, 2018, 101(5): 3812-3828.
- [14] VAGENAS G, ROUSSIS I G. Fat-derived volatiles of various products of cows', ewes', and goats' milk [J]. *International Journal of Food Properties*, 2012, 15(3): 665-682.
- [15] JIROVETZ L, SMITH D, BUCHBAUER G. Aroma compound analysis of *Eruca sativa* (*Brassicaceae*) SPME headspace leaf samples using GC, GC-MS, and olfactometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(16): 4643-4646.
- [16] 张列兵, 程涛. 干酪的成熟, 风味与微生物及其酶的关系[J]. *中国乳品工业*, 1995, 23(2): 89-93.
- ZHANG L B, CHENG T. The relation between ripening, flavour of cheese and microorganisms and its enzymes[J]. *China Dairy Industry*, 1995, 23(2): 89-93.
- [17] 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.
- [18] 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): 137-139.
HOU Y Y, WANG X G, LIU Y F. The identification of specific aroma in flavor of natural milk fat using the cooperation of GC-O and GC-MS[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2008, 29(3): 137-139.
- [19] 王蓓. 酶法制备天然牛奶风味基料及牛奶香精的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
WANG B. Study on the materials of natural milk flavor and milk flavoring by enzymes [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009.
- [20] 田怀香, 衣宇佳, 郑小平, 等. 香味抽提物稀释分析法鉴定国产干酪的关键风味化合物[J]. *食品与发酵工业*, 2008, 34(10): 132-136.
TIAN H X, YI Y J, ZHENG X P, et al. Identification of key aroma components in home-made cheese by aroma extract dilution analysis[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2008, 34(10): 132-136.
- [21] MAHDIEH I, HAMID E, BEHROUZ A A, et al. SPME/GC-MS characterization of volatile compounds of Iranian traditional dried Kashk [J]. *International Journal of Food Properties*, 2018, 21(1): 1067-1079.
- [22] TOELSTED S, HOFMANN T. Sensomics mapping and identification of the key bitter metabolites in Gouda cheese [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(8): 2795-2804.
- [23] PAN M H, TONG L J, CHI X L, 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.
- [24] National Institute of Standards and Technology (NIST). NIST Chemistry WebBook [DB]. Gaithersburg, January, 2022. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [25] ZHONG R Z, ZHAO C Z, FENG P, et al. Effects of feeding ground versus pelleted total mixed ration on digestion, rumen function and milk production performance of dairy cows[J]. *International Journal of Dairy Technology*, 2019, 73(1): 22-30.
- [26] HU G L, ZHENG Y R, LIU Z M, et al. Effects of UV-C and single- and multiple-cycle high hydrostatic pressure treatments on flavor evolution of cow milk: Gas chromatography-mass spectrometry, electronic nose, and electronic tongue analyses [J]. *International Journal of Food Properties*, 2017, 20(7): 1677-1688.
- [27] YUE J, ZHENG Y R, LIU Z M, et al. Characterization of volatile compounds in microfiltered pasteurized milk using solid-phase microextraction and GC×GC-TOFMS[J]. *International Journal of Food Properties*, 2015, 18(10): 2193-2212.
- [28] WANG D F, ZHENG Y R, LIU Z M, et al. Impact of microfiltration on particle size distribution, volatile compounds and protein quality of pasteurized milk during shelf life[J]. *Journal of Food and Nutrition Research*, 2014, 3(1): 26-33.
- [29] KARAHADIAN C, JOSEPHSON D B, LINDSAY R C. Volatile compounds from *Penicillium* sp. contributing musty-earthly notes to Brie and Camembert cheese flavors [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1985, 33(3): 339-343.
- [30] 宋慧敏. 热处理对牛乳风味及保藏品质的影响[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2015.
SONG H M. The influence of heat treatment on the flavor and preservation quality of milk [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2015.
- [31] 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.
- [32] 王默道. 氯化钙添加对切达奶酪品质的影响研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016.
WANG M Y. Effect of calcium chloride addition on characteristics of cheddar cheese [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016.
- [33] 迟雪露, 宋铮, 艾娜丝, 等. 脱脂纯牛奶感官评价与电子鼻分析相关性研究[J]. *精细化工*, 2018(6): 998-1003.
CHI X L, SONG Z, AI N S, et al. Study on correlation between sensory evaluation and electronic nose sensors analysis of skimmed milk [J]. *Fine Chemicals*, 2018(6): 998-1003.
- [34] 程涛. 蒸汽浸入式 UHT 杀菌对牛乳部分营养物质和

口感的影响[J]. 中国乳品工业, 2012(3): 33-36.

CHENG T. Effect of steam direct infusion heating (SDH) method on nutrition substance and flavor of

UHT milk[J]. China Dairy Industry, 2012(3): 33-36.

Analysis of Flavor Quality of Typical UHT Milk from China and Abroad

Pan Minghui¹, Cao Hongfang^{2,3}, Wang Caiyun^{2,3}, Yang Leilei², Ai Nasi^{1*}, Sun Baoguo¹

(¹Beijing Advanced Innovation Center for Food Nutrition and Human Health, Beijing Engineering and Technology Research Center of Food Additives, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048

²Inner Mongolia Yili Industrial Group Co. Ltd., Hohhot 010110

³Inner Mongolia Dairy Technology Research Institute Co. Ltd., Hohhot 010110)

Abstract Ultra high-temperature technology plays an important role in the process of milk from precious food to common food. With the improvement of consumption level and health consciousness, milk consumption has increased year by year in China, while the consumption of imported milk has also risen accordingly due to dairy events in recent years. The concept that 'imported milk is of a better quality than domestic' prevails. In this experiment, solid-phase microextraction (SPME) combined with gas chromatography (GC)-mass spectrum (MS) technology was used to perform qualitative and quantitative analysis of volatile compounds in domestic and imported milk. It was shown that imported milk contains high concentrations of ketones, acids, and sulfur compounds. Among these compounds, the concentrations of 2-heptanone, 2-nonanone, and 2-undecanone in imported milk samples were about two times higher than domestic samples. Besides, combined with intelligent sensory and quantitative descriptive analysis, the overall odor and taste of imported milk and domestic milk were evaluated (1-7 scores system). Domestic milk samples had similar sensory profiles with strong milk flavor and milk fat flavor, the off-flavors (cowy, metallic and green flavor) and the cooking flavor were weak. Besides, the overall preference scores of domestic milk samples were the highest, which are 5.8 and 5.9 scores, respectively. The milk and fat flavors of imported milk samples were relatively weak and the off-flavors were relatively strong, and the overall preference scores were less than 4.0.

Keywords UHT milk; flavor; intelligent sensory; sensory evaluation; China and abroad