

温度与光照作用下超高温灭菌牛奶特征风味的变化及评价

李泽鹏^{1,2}, 邓玉明³, 曾科³, 习鸿杰^{1,2}, 卢立新^{1,2,*}, 宋利君³

(1.江南大学机械工程学院, 江苏 无锡 214122; 2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡 214122;

3.内蒙古乳业技术研究院有限责任公司, 内蒙古 呼和浩特 010100)

摘要:为研究贮存温度和光照作用下超高温灭菌 (ultra-high temperature, UHT) 牛奶的特征风味变化, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法检测产品挥发性风味成分, 结合描述性感官评价, 应用正交偏最小二乘判别分析法和熵权法确定了主要特征风味与特征物质对应关系, 分析温度和光通量对不同配方UHT牛奶风味变化的影响, 建立基于初始不饱和脂肪酸量、温度、光通量影响的UHT牛奶特征风味综合分析模型。研究成果为不同配方UHT牛奶品质控制等提供理论支撑。

关键词:超高温灭菌牛奶; 特征风味; 预测模型; 光通量; 熵权法

Evaluation of Changes in the Characteristic Flavor of Ultra-high Temperature Sterilized Milk under the Effects of Temperature and Light

LI Zepeng^{1,2}, DENG Yuming³, ZENG Ke³, XI Hongjie^{1,2}, LU Lixin^{1,2,*}, SONG Lijun³

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment & Technology, Wuxi 214122, China;

3. Inner Mongolia Dairy Technology Research Institute Co. Ltd., Hohhot 010100, China)

Abstract: In order to study changes in the characteristic flavor of ultra-high temperature sterilized (UHT) milk under the influence of storage temperature and light, headspace solid phase microextraction (SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to detect the volatile flavor components of the product. Descriptive sensory evaluation, orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) and entropy weight method were used to determine the relationship between major characteristic flavors and characteristic substances. The effects of temperature and light flux on the flavor changes of different formulations of UHT milk were analyzed, and a model for comprehensive analysis of the characteristic flavors of UHT milk was developed based on the effects of initial unsaturated fatty acid content, temperature and light flux. The results of this research provide support for the quality control of different formulations of UHT milk.

Keywords: ultra-high temperature sterilized milk; characteristic flavor; prediction model; light flux; entropy weight method

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221122-255

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2023) 16-0347-06

引文格式:

李泽鹏, 邓玉明, 曾科, 等. 温度与光照作用下超高温灭菌牛奶特征风味的变化及评价[J]. 食品科学, 2023, 44(16): 347-352. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221122-255. <http://www.spkx.net.cn>

LI Zepeng, DENG Yuming, ZENG Ke, et al. Evaluation of changes in the characteristic flavor of ultra-high temperature sterilized milk under the effects of temperature and light[J]. Food Science, 2023, 44(16): 347-352. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221122-255. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2022-11-22

基金项目: 内蒙古自治区科技计划项目 (2020-科技兴蒙-国创中心-8)

第一作者简介: 李泽鹏 (1998—) (ORCID: 0000-0002-9842-3022), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品包装技术与安全。

E-mail: 1362232763@qq.com

*通信作者简介: 卢立新 (1966—) (ORCID: 0000-0003-4562-8793), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品包装技术与安全、包装系统及装备。E-mail: lulx@jiangnan.edu.cn

超高温灭菌 (ultra high-temperature, UHT) 牛奶营养成分含量丰富, 组分种类繁多, 其中脂肪、蛋白质、碳水化合物、VC和核黄素等营养物质, 都会受到温度、光照、氧气和微生物等影响, 发生物理和化学变化, 随着反应程度的加深, 会产生异味、营养成分损失和颜色恶化等, 其中特征风味是影响牛奶质量的首要因素, 进而将影响消费者的健康安全及用奶体验, 特别是温度和光照共同作用下的UHT牛奶光氧化反应对风味影响尤为关键^[1-4]。对于UHT牛奶而言, 风味变化对产品品质辨别起到关键性作用, 因此了解并利用UHT牛奶风味对品质控制非常重要^[5-8]。

由于牛奶基质的复杂性, 在变质反应发生后, 风味对于消费者感官评测的影响同样具有综合效应, 仅凭单一风味无法完全表征、判断乳品品质。为此, 解析UHT牛奶多风味的综合属性, 定量描述分析牛奶风味差异成为分析品质的主要手段。目前利用风味变化对牛奶品质变化准确表征和预测已有了广泛应用。Singh等^[9]采用多个理化参数与感官评价风味评分搭建联系, 实现对牛奶品质表征。Melanie等^[10]通过生存分析研究风味属性的变化, 作为UHT牛奶货架期结束的预测指标。李娟等^[11]采用气相色谱-离子迁移谱技术分析乳制品中挥发性风味化合物, 判别和区分了不同类型和品牌的乳制品。潘明慧等^[12]采用固相微萃取结合气相色谱-质谱 (solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS) 联用技术评判了国内外牛奶风味物质对于消费者喜爱的影响; 陈臣等^[13]引入正交偏最小二乘判别分析 (orthogonal partial least squares-discrimination analysis, OPLS-DA) 法研究了乳扇感官属性与风味物质之间的联系。

不同贮存温度、光通量和初始饱和脂肪酸含量作为影响牛奶品质随时间变化的关键因素^[14], 综合影响着牛奶的风味变化。Jiang Yujun等^[15]通过对配方奶粉在不同温度下的挥发性物质研究, 鉴定了产品品质变化并预测货架期; Tan Dongfei等^[4]探究光照强度对于牛奶品质和氧化产物的影响; Ajmal等^[16]研究了不同初始脂肪酸含量的UHT牛奶在长时间贮存过程中的品质变化。

随着UHT牛奶广泛的推广, 新产品、新销售和贮存环境对牛奶品质变化准确表征和预测提出了新挑战。本研究应用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱 (headspace-SPME-GC-MS, HS-SPME-GC-MS) 联用技术检测多种温度、光照强度下3种配方UHT牛奶在贮存过程中挥发性风味成分变化, 应用相关性检验和熵权法表征牛奶特征风味的综合作用, 开展以贮存温度、光通量和初始饱和脂肪酸含量为影响的特征风味和综合作用预测, 为不同环境下贮藏不同配方食品的风味变化预测提供理论支撑。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

研究样品为最新生产的3种不同初始饱和脂肪酸质量浓度的UHT纯牛奶, 均由伊利集团提供。样品编号及主要成分见表1。

表1 实验产品基本信息
Table 1 Basic information of test products

| 序号 | 代号 | 脂肪质量分数/% | 不饱和脂肪酸质量浓度/(g/100 mL) | 蛋白质含量/(g/100 g) | VC含量/(mg/100 g) | 核黄素含量/(mg/100 g) |
|----|----|----------|-----------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| 1 | GM | 4.6 | 0.940 | 3.2 | 1.53 | 0.123 |
| 2 | UM | 3.8 | 0.792 | 3.2 | 1.50 | 0.129 |
| 3 | DM | 1.3 | 0.294 | 3.0 | 1.50 | 0.110 |

正己烷、正壬醛、苯甲醛、2-庚酮、2-辛酮等标准品 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 2-甲基-3-庚酮 (纯度 $\geq 95.0\%$)、混合脂肪酸甲酯标准品 上海百灵威化学技术有限公司; 十一碳酸甘油三酯 (纯度99%) 上海安谱瑾世标准技术服务有限公司。

1.2 仪器与设备

RQH-350人工气候箱 上海右一仪器有限公司; Pegasus HRT+4D全二维气相色谱-高分辨飞行时间质谱仪 美国力可公司; GC-2010气相色谱仪 日本岛津 (香港) 有限公司。

1.3 方法

1.3.1 试验设计

采用全面设计法, 参考国内外研究及牛奶日常使用、贮存条件, 实验条件见表2。

表2 UHT牛奶特征风味变化试验设计
Table 2 Experimental scheme for changes in the characteristic flavor of UHT milk

| 包装形式 | 因素 | 条件 |
|-----------|------------|---------------------|
| 100%透光玻璃瓶 | 温度/K | 298、303、310 |
| | 光通量/(lm/L) | 33.35、100.06、300.18 |

1.3.2 牛奶中风味物质测定

HS-SPME萃取分离挥发性化合物: 选用2-甲基-3-庚酮作为内标物^[12], 纯水作为溶剂, 质量浓度为8.16 mg/L。取预处理的牛奶5 mL及20 μ L内标物溶液置于20 mL的顶空样品瓶中。60 $^{\circ}$ C恒温水浴中加热平衡30 min, 进样器固定在HS-SPME搭载装置上, 将针头插入顶空瓶中, 推出萃取纤维, 顶空吸附萃取30 min。吸附时间结束后, 将萃取纤维插入GC-MS进样口250 $^{\circ}$ C解吸3 min。

GC-MS条件: MXF-WAX柱 (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m); 气相进样口温度250 $^{\circ}$ C, 初温40 $^{\circ}$ C, 保留3 min, 以10 $^{\circ}$ C/min升至230 $^{\circ}$ C, 保留6 min; 载气: 高纯He (99.999%), 流速1.0 mL/min; 离子源温度210 $^{\circ}$ C; 电子电离源; 电子能量70 eV; 电流1 mA; 质量扫描范围 m/z 33~400; 捕获延迟80 s。

定性和定量分析：应用NIST 2014和Wiley 9谱库和由正构烷烃（C₆~C₂₆）测得的保留指数结合LECO公司软件设置正反匹配度均大于800（最大值为1 000），保留指数偏差30以内进行数据检索。结合谱库检索和保留指数检索同时作用获得最终定性结果。定量结果通过2-甲基-3庚酮为内标物的内标法确定。

1.3.3 感官评价

根据ISO 8586标准，来自江南大学训练有素的15名小组成员参与评价。大量研究表明气味和味道属性很大程度上决定了消费者对牛奶的喜好程度，故设置感官评分总分100分，气味、味道和外观分别占比40%、40%和20%^[17]。

采用表3中的牛奶感官评价描述与属性评估与新鲜牛奶差异性，每个描述词分别代表最直接的感官属性，在感官量表上使用1~9分对UHT牛奶喜好情况进行评估。其中，1分代表牛奶品质特性令消费者极不满意，9分代表品质特性受到消费者高度认可。在感官测试前1d准备感官评价的样品，并在5℃保存，测试前2h置于室温环境。

表3 牛奶感官评价描述与属性

| 类别 | 属性 | 描述 | 来源 |
|-------------|------|--------------------------------|---------|
| 气味 (40分) | 油腻味 | 陈旧，白垩味，缺乏甜味 | [18] |
| | 粉末味 | 奶粉味混杂蒸煮味 | |
| | 奶香味 | 新鲜、甜、浓奶油的味道 | |
| | 蒸煮味 | 含硫、加热、焦糖或烧焦香料 | [19] |
| 味道 (40分) | 腐臭味 | 脂质水解形成的丁酸气味 | [18] |
| | 甜味 | 由糖引起的基本味觉 | [20] |
| | 苦味 | 在舌根部检测到持续的苦味 | [18] |
| | 涩味 | 舌头和口腔内壁的起触感 | [20] |
| 外观 (20分) | 纸板味 | 因光照而烧焦、烧焦的蛋白质/羽毛样、卷心菜样、药用或化学异味 | [18] |
| | 寡淡味 | 牛奶中乳脂含量差异造成的口味清淡 | [21] |
| | 颜色 | 光照后产生亮色，加热后会产生暗色 | [21-22] |
| | 组织状态 | 黏稠状 | [22] |

1.4 数据处理

所有实验均重复3次，采用Origin 2022b学习版软件绘制实验数据图像。使用IBM SPSS Statistics 21软件、SIMCA 14.1软件和Excel软件对样品数据进行相关性分析和变量投影重要性（variable importance in projection, VIP）分析、嫡权法权重分析；通过数据线性拟合处理，建立牛奶风味预测模型，并使用相对误差（%）和拟合优度（R²）对所建模型进行准确性分析。

$$\text{相对误差}/\% = \sqrt{\frac{1}{n} [\sum_{i=1}^n (\frac{P_{\text{obs}} - P_{\text{pred}}}{P_{\text{obs}}})^2]} \times 100 \quad (1)$$

式中：P_{obs}为观测参数值；P_{pred}为预测参数值；n为观测次数。

2 结果与分析

2.1 牛奶感官评价

基于部分感官评价结果绘制的感官评价轮廓图（图1）展示了不同配方UHT牛奶新鲜风味和变质风味具有差异性，其中脂肪含量对风味影响显著。新鲜GM牛奶和UM牛奶各项指标均使消费者满意；尽管DM牛奶由于脂肪含量偏低，导致颜色偏黄，奶香味不足且寡淡味和蒸煮味显著，但仍然被消费者高度认可。GM牛奶、UM牛奶和DM牛奶发生严重光氧化变质后，均产生了严重的油腻味、粉末味、纸板味、苦味且颜色明显变白，导致其感官评价分值显著下降，消费者已经不可接受。

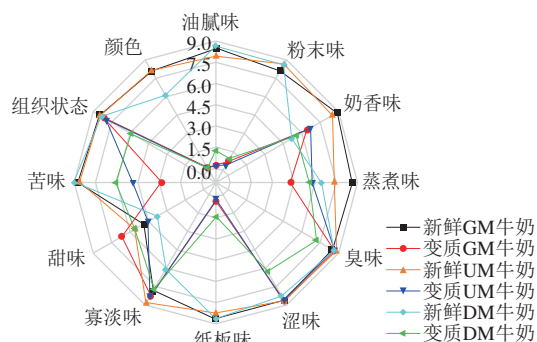


图1 不同配方UHT牛奶样品的风味轮廓图

Fig. 1 Flavor profiles of UHT milk samples with different formulations

表4 不同配方UHT牛奶样品各风味评分与整体评价总分相关性

| Pearson相关性 | GM牛奶 | UM牛奶 | DM牛奶 |
|------------|----------|---------|----------|
| 油腻味 | 0.990** | 0.963** | 0.945** |
| 粉末味 | 0.945** | 0.969** | 0.956** |
| 奶香味 | -0.922** | -0.744* | -0.738* |
| 蒸煮味 | 0.185 | 0.714* | -0.948** |
| 臭味 | 0.408 | 0.244 | 0.591 |
| 涩味 | -0.148 | 0.155 | 0.670* |
| 纸板味 | 0.936** | 0.982** | 0.969** |
| 寡淡味 | -0.770** | -0.741* | -0.864** |
| 甜味 | -0.931** | -0.721* | -0.811** |
| 苦味 | 0.952** | 0.880** | 0.793** |
| 组织状态 | 0.379 | 0.174 | 0.038 |
| 颜色 | 0.991** | 0.964** | 0.946** |

注：**在0.01水平（双侧）上显著相关；*在0.05水平（双侧）上显著相关。

选择有代表性的2组（298 K、33.35 lm/L和310 K、300.18 lm/L）多个时间试样进行风味评分和整体总分的相关性分析，结果见表4。油腻味、粉末味、奶香味、纸板味、苦味、寡淡味、甜味和颜色等指标对于3种不同配方牛奶光氧化引起的品质变化均有较高相关性，蒸煮味仅对UM牛奶和DM牛奶具有显著相关性，而臭味和

涩味影响不显著。在显著影响的风味中,寡淡味和甜味与感官评分成负相关趋势,随着品质下降,感官评分反而上升。这是由于不同品质牛奶的这2种风味差异性不大,并且脂肪光氧化过程让感官评价小组产生了复杂的风味感受导致的。在区分配方差异的基础上,对试样进行风味评分和整体总分的相关性分析,其结果与单项分析结果相同,油腻味、粉末味、奶香味、纸板味、寡淡味、甜味和颜色等指标对于3种不同配方牛奶光氧化引起的品质变化均有显著相关性,可作为总体评分的主要评价依据。

2.2 风味物质定性和定量分析

2.2.1 精密度、加标回收率和基质效应(matrix effect, ME)

本实验中2-戊酮、2-壬酮、2-庚酮、2-十一烷酮、2-辛酮、己醛、壬醛、戊醛、苯甲醛、二甲基三硫等测定日内精密密度为1.28%~9.42%,日间精密密度为6.06%~12.92%,4个加标浓度下的平均回收率为83.94%~110.44%,表明测试方法有良好的精密度和加标回收率^[23]。尽管部分短链脂肪酸ME值较大,牛奶基质复杂存在一定影响,但大部分物质ME值在89.43%~121.23%之间,故可忽略ME^[24],并可利用标准曲线进行修正。

2.2.2 风味物质定性定量分析结果

如图2所示,确定UHT牛乳中的挥发性风味物质有醛酮类、酸类、酯类、烃类,另外还有二甲醚、二甲硫、苯类等物质。

经光氧化反应后,牛奶品质变化成消费者不可接受时,GM牛奶、UM牛奶、DM牛奶样品中醛、酮、醇和酸类物质种类和含量明显增多,同时伴随产生硫化物。这些挥发性物质的生成会带来多种风味的综合效应继而影响消费者感官感受,已有多个研究证实其浓度的高低与风味存在一定相关性。如表5所示,挥发性风味物质浓度的差异性与风味差异性基本吻合。

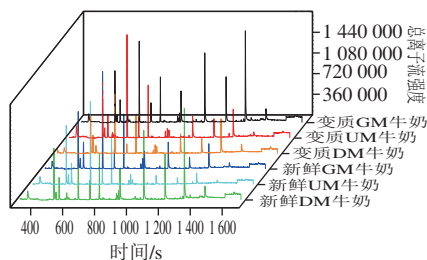


图2 不同配方UHT牛奶风味物质总离子流图

Fig. 2 Total ion current chromatograms of flavor compounds in different formulations of UHT milk

表5 不同配方UHT牛奶中鉴定的部分挥发性风味化合物

Table 5 Volatile flavor compounds identified in different formulations of UHT milk

| 特征风味 | 出峰时间/s | 保留指数 | 挥发性风味化合物 | 质量浓度/($\mu\text{g/L}$) | | | | | |
|------------------------|---------|--------|-----------------------------|--------------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | | 新鲜GM牛奶 | 新鲜UM牛奶 | 新鲜DM牛奶 | 变质GM牛奶 | 变质UM牛奶 | 变质DM牛奶 |
| 纸板味 ^[25] | 352.50 | 1086.1 | 己醛 | — | — | — | 8.80±0.03 | 4.34±0.05 | 3.29±0.02 |
| 油腻味 ^[25] | 646.77 | 1401.3 | 壬醛 | 2.94±0.02 | 0.27±0.03 | 0.14±0.03 | 19.17±0.04 | 11.48±0.03 | 9.05±0.04 |
| 油腻芳香味 ^[26] | 555.65 | 1294.9 | 正辛醛 | 1.17±0.01 | 0.47±0.03 | — | 1.15±0.03 | 0.54±0.01 | 0.05±0.05 |
| 油腻味 ^[26] | 811.00 | 1608.6 | 2-十一烷酮 | 11.49±1.07 | 10.69±1.35 | 5.02±1.26 | 17.17±0.59 | 14.09±0.80 | 5.00±1.21 |
| 奶香味及酸味 ^[26] | 976.30 | 1857.4 | 己酸 | 42.04±1.45 | 13.72±0.45 | 4.99±0.50 | 288.8±1.60 | 78.34±1.11 | 41.56±1.78 |
| 奶香味及酸味 ^[26] | 1107.50 | 2070.6 | 辛酸 | 43.08±0.92 | 19.08±0.80 | 7.21±1.26 | 204.98±1.18 | 72.99±1.12 | 33.21±1.12 |
| 奶香味及酸味 ^[26] | 1226.80 | 2282.0 | 癸酸 | 85.76±0.29 | 14.48±1.29 | 11.82±0.70 | 381.62±0.51 | 106.75±1.11 | 69.07±1.00 |
| 奶香味及酸味 ^[26] | 698.95 | 1469.7 | 乙酸 | 111.44±2.63 | 83.27±1.79 | 7.29±2.15 | 9.27±0.85 | 8.91±1.49 | 4.23±2.73 |
| 奶香味及酸味 ^[26] | 829.45 | 1641.4 | 丁酸 | 54.67±1.18 | 5.90±1.05 | 2.63±1.06 | 130.92±1.25 | 29.39±1.47 | 15.97±1.74 |
| 奶香味及酸味 ^[26] | 1337.23 | 2492.0 | 月桂酸 | 13.25±1.60 | 9.28±1.29 | 6.13±1.46 | 81.04±0.39 | 24.60±0.69 | 1.33±1.40 |
| 苦味及涩味 ^[26] | 760.32 | 1529.2 | 苯甲醛 | 7.91±0.11 | 4.83±0.06 | 0.10±0.11 | 26.45±0.06 | 23.59±0.05 | 17.20±0.09 |
| 苦味及涩味 ^[26] | 956.50 | 1820.6 | 2-十三烷酮 | 6.04±0.15 | 2.51±0.07 | 3.03±0.10 | 35.97±0.05 | 26.64±0.08 | 18.30±0.10 |
| 粉末味 ^[26] | 552.95 | 1293.0 | 2-辛酮 | 3.53±0.05 | 2.94±0.03 | 2.64±0.05 | 37.89±0.03 | 24.94±0.04 | 16.72±0.01 |
| 内标物 | 430.11 | 1168.6 | 2-甲基-3-庚酮 | 32.64 | 32.64 | 32.64 | 32.64 | 32.64 | 32.64 |
| 奶香味 ^[26] | 643.01 | 1396.8 | 2-壬酮 | 42.49±1.68 | 37.66±1.33 | 12.75±0.23 | 56.77±1.14 | 49.46±1.35 | 16.46±1.23 |
| 奶香味 ^[26] | 450.52 | 1187.3 | 2-庚酮 | 89.05±1.27 | 70.28±0.66 | 16.95±0.74 | 827.34±1.48 | 683.50±0.84 | 485.61±1.17 |
| 腐臭味 ^[27] | 637.15 | 1376.0 | 二甲基三硫 | — | — | — | 6.28±0.03 | 4.44±0.02 | 5.49±0.02 |
| 腐臭味 ^[27] | 1021.98 | 1931.1 | 二甲基砷 | — | — | — | 5.32±0.01 | — | 0.79±0.03 |
| 奶油香味 ^[28] | 1195.10 | 2232.8 | δ -戊基- δ -戊内酯 | 2.71±0.04 | 5.48±0.03 | 1.28±0.01 | 66.21±0.04 | 37.37±0.03 | 8.81±0.04 |

注:—未检测到或痕量。

UHT牛奶中部分挥发性风味化合物鉴定结果见图3。针对牛奶特征风味变化以及对应挥发性风味物质的相关性分析表明,己醛、壬醛、2-辛酮、2-庚酮、苯甲醛等挥发性风味物质变化与牛奶特征风味评价变化规律保持一致,数据分析结果也表明两者显著相关(在0.05水平上显著相关)且相对误差较小。同时通过OPLS-DA分析2种品质3种牛奶的风味物质进行检验^[13],验证不同品质牛奶的风味物质差异性(表6)。统计VIP值大于1的变量,确定己醛、壬醛、2-辛酮、2-庚酮等挥发性风味物质与特征风味变化显著相关;苯甲醛含量影响2种感官风味,VIP值接近于1与特征风味变化相关。通过VIP值进一步筛选,特殊风味所对应的挥发性物质属于牛奶光氧化反应主要产物,一定程度上表征了牛奶品质情况,浓度愈高品质愈恶劣,与国内外研究情况一致^[1,2,6,22]。

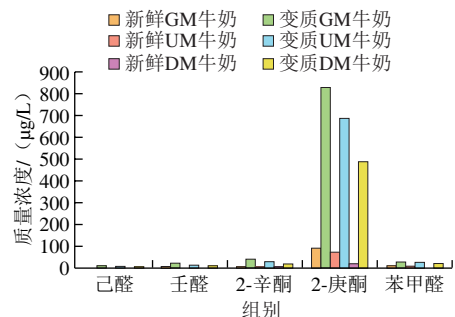


图3 不同品质UHT牛奶中鉴定的部分挥发性风味化合物

Fig. 3 Some volatile flavor compounds identified in fresh and spoiled UHT milk

表6 与特征风味相关的挥发性风味物质
Table 6 Volatile flavor compounds significantly associated with characteristic flavors

| 风味 | 物质 | VIP值 |
|------------------------|------|------|
| 纸板味 ^[25] | 己醛 | 1.03 |
| 油腻味 ^[25-26] | 壬醛 | 1.02 |
| 粉末味 ^[25] | 2-辛酮 | 1.04 |
| 奶香味 ^[2] | 2-庚酮 | 1.04 |
| 苦味及涩味 ^[25] | 苯甲醛 | 0.96 |

2.3 风味物质浓度预测

在包装特性基本一致前提下, 相关机理研究^[28-29]及本研究表明, 贮存温度、样品接受光通量、牛奶初始不饱和脂肪酸含量对风味物质生成速率影响显著。

全面实验中不同实验条件的不同配方牛奶, 己醛、壬醛等挥发性物质随时间的变化符合零级反应动力学^[8,15], 其 t 时刻下风味物质质量浓度可表示为:

$$C_j^t = k \times t + C_j^{\text{initial}} \quad (2)$$

式中: C_j^t 为 t 时刻下挥发性风味物质 j 的质量浓度/ $\mu\text{g/L}$; C_j^{initial} 为初始挥发性风味物质 j 的质量浓度/ $\mu\text{g/L}$; k 为物质浓度变化速率/ h^{-1} 。

反应活化能(E_a)表征UHT牛奶从稳定态转变为容易发生化学反应的活跃状态所需要能量, Arrhenius方程系数(A_0)表征不同配方UHT牛奶反应本性常数^[28]。由于牛奶中普遍存在光敏剂, 光照将激发光氧化反应进程, 赋予变质反应所需能量, 不同光照强度对光氧化反应本性和活化能的影响也具有差异性。不饱和脂肪酸作为光氧化主要反应底物, 不同产品间其含量差异显著, 也会对光氧化反应本性和活化能造成显著性差异影响。因此, 研究它们与反应本性和活化能之间的关系, 可以表征特定条件下的反应速率(表7), 贮存温度、样品接受光通量、牛奶初始不饱和脂肪酸含量的影响可利用Arrhenius方程表征, 即:

$$k = A_0 e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

$$E_a = (k_1 \times (\text{FA}_0 - \text{FA}_0^{\text{max}}) + B_{E_a}^{\text{max}}) \times (\text{IF} - \text{IF}^{\text{max}}) + E_a^{\text{min}} \quad (4)$$

$$A_0 = \exp((k_2 \times (\text{FA}_0 - \text{FA}_0^{\text{max}}) + B_{A_0}^{\text{max}}) \times (\text{IF} - \text{IF}^{\text{max}}) + \ln A_0^{\text{min}}) \quad (5)$$

式中: A_0 为Arrhenius方程系数; R 为通常气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度/ K ; E_a 为反应活化能/ J/mol ; k_1 为挥发性风味物质 E_a 的综合影响系数; FA_0 为牛奶初始不饱和脂肪酸量; FA_0^{max} 为模型配方GM牛奶初始不饱和脂肪酸量; $B_{E_a}^{\text{max}}$ 为初始不饱和脂肪酸量对 E_a 影响的初始量; IF 为单位体积牛奶所受光通量; IF^{max} 为模型最高光通量; E_a^{min} 为配方最小活化能; k_2 为挥发性风味物质 A_0 的综合影响系数; $B_{A_0}^{\text{max}}$ 为初始不饱和脂肪酸量对 A_0 影响的初始量; A_0^{min} 为配方最小Arrhenius公式系数。

表7 挥发性风味物质含量受光通量和初试不饱和脂肪酸的影响
Table 7 Effect of light flux and initial unsaturated fatty acid content on volatile flavor compounds of UHT milk

| 挥发性风味物质 | k_1 | k_2 |
|---------|-----------|----------|
| 己醛 | -16.321 4 | -0.005 6 |
| 壬醛 | -12.217 6 | -0.006 0 |
| 2-辛酮 | -0.199 6 | -0.000 6 |
| 苯甲醛 | 1.567 6 | 0.000 8 |
| 2-庚酮 | -0.121 7 | -0.000 7 |

2.4 综合评价预测

熵权法通过离散程度的研究, 可表征单一指标与综合评价之间的作用关系, 在研究糯玉米^[30]、藤茶^[31]等食品的风味评定中得到应用。为进一步分析挥发性风味物质对牛奶气味和风味的综合作用, 可运用熵权法分析各风味对牛奶综合评价影响程度。由于脂肪酸含量差异, 光氧化反应情况会有明显差异, 造成的牛奶风味变化差别显著, 而且无论是新鲜牛奶还是处理相同时间的牛奶, 消费者感官评分均具有明显差异性。针对这种特异性影响, 需分别建立相关的特征性关系, 确保对于不同不饱和脂肪酸含量牛奶变质的预测更为准确。为此分析消费者感官评分, 确定了不同初始不饱和脂肪酸含量牛奶的各风味物质指标权重(表8), 预测风味分数和真实风味分数如图4所示。

表8 不同初始不饱和脂肪酸含量牛奶的各指标权重
Table 8 Weights of indicators of UHT milk with different e initial unsaturated fatty acid contents

| 不饱和脂肪酸 | 2-庚酮 | 苯甲醛 | 壬醛 | 己醛 | 2-辛酮 |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| GM (0.94 g/100 mL) | 0.200 0 | 0.198 7 | 0.197 8 | 0.199 7 | 0.203 8 |
| UM (0.79 g/100 mL) | 0.190 3 | 0.201 8 | 0.171 8 | 0.235 2 | 0.201 0 |
| DM (0.29 g/100 mL) | 0.198 1 | 0.187 3 | 0.204 7 | 0.187 0 | 0.222 8 |

因此建立UHT牛奶综合评价的估算模型为:

$$\text{PS} = \sum \omega_j \times C_j^t \quad (6)$$

$$\text{TS} = \text{TS}_{\text{FA}}^{\text{initial}} + (-0.36 \times (\text{FA}_0 - \text{FA}_0^{\text{max}}) + K_{\text{FA}}^{\text{max}}) \times \text{PS} \quad (R^2=0.99) \quad (7)$$

式中: PS 为预测风味分数; TS 为真实风味分数; $\text{TS}_{\text{FA}}^{\text{initial}}$ 为不饱和脂肪酸含量牛奶初始真实分数; $K_{\text{FA}}^{\text{max}}$ 为GM牛奶预测分数与真实分数之间的相关斜率; FA_0 为牛奶初始不饱和脂肪酸量; FA_0^{max} 为模型配方GM牛奶初始不饱和脂肪酸量。

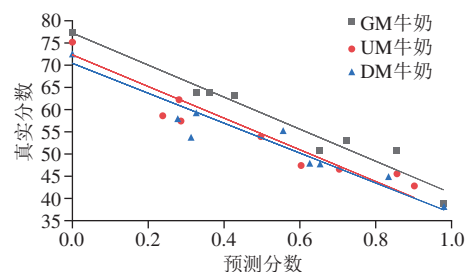


图4 GM、UM、DM牛奶预测风味分数与真实风味分数
Fig. 4 Plots of predicted versus actual flavor scores of different formulations of UHT milk

通过分别建立不同初始不饱和脂肪酸含量牛奶风味物质与时间的相关关系,再与真实风味分数进行联系,可特征性表征消费者对于牛奶品质变化的喜好程度,对不同贮存条件下的不同配方牛奶品质随时间变化进行预测。在实验范围内,真实分数预测值与消费者评价真实分数的误差值在10%以内,表征和预测牛奶品质情况准确。相较于Singh^[9]和Jiang Yujun^[15]等仅对不同温度条件下,特定配方乳制品品质进行评估和预测,本研究在温度变化的基础上,新引入光通量和初始不饱和脂肪酸含量多因素进行考究,更加完整地重现了实际储运情况,将牛奶风味和品质变化考虑更加详细,为未来研究提供了新的研究思路。

3 结论

研究考虑贮存温度、光通量、不饱和脂肪酸初始含量等影响,开展3种不同配方UHT牛奶的差异性风味变化分析,通过OPLS-DA法确定纸板味、油脂味、粉末味、苦味等是表征消费者感官最为准确的特征风味,随后采用HS-SPME-GC-MS技术标定特征风味物质含量,相较于前人对于单一特定牛奶品质预测研究,创新性建立不同配方产品特异性风味物质与综合评价之间的联系,预测UHT牛奶在品质变化过程中的综合评价变化,对不同配方UHT牛奶产品特征风味判别及预测提供参考和借鉴。

参考文献:

- POTTS D M, PETERSON D G. Identification of objectionable flavors in purported spontaneous oxidized flavor bovine milk[J]. *Journal of Dairy Science*, 2018, 101(12): 10877-10885. DOI:10.3168/jds.2018-15045.
- SU X Q, TORTORICE M, RYO S, et al. Sensory lexicons and formation pathways of off-aromas in dairy ingredients: a review[J]. *Molecules*, 2020, 25(3): 569. DOI:10.3390/molecules25030569.
- WANG A, MA S, ZHU Y, et al. Evaluation of photo-oxidation in full-fat milk under different lightspectra: a laboratory experiment in food chemistry[J]. *Journal of Chemical Education*, 2022, 99(3): 1420-1427. DOI:10.1021/acs.jchemed.1c00650.
- TAN D F, MA A J, WANG S L, et al. Effects of the oxygen content and light intensity on milk photooxidation using untargeted metabolomic analysis[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(26): 7488-7497. DOI:10.1021/acs.jafc.1c02823.
- 贾凌云, 胡志和, 程凯丽, 等. 基于Arrhenius模型预测无乳糖超高温乳的货架期[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(19): 232-239. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2020.19.036.
- 王少雷, 谭冬飞, 张清阳, 等. 光氧化对超高温灭菌乳感官品质的影响研究[J]. *中国食物与营养*, 2021, 27(4): 35-38. DOI:10.3969/j.issn.1006-9577.2021.04.008.
- 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. DOI:CNKI:SUN:SPYK.0.2020-05-013.
- PRASAD R, ALOK J, SAWINDER K, et al. Chemical kinetic modeling of nutriceal based fermented baby food for shelf life prediction[J]. *Current Nutrition & Food Science*, 2019, 15(4). DOI:10.2174/1573401314666171226151852.
- SINGH R R B, RUHIL A P, JAIN D K, et al. Prediction of sensory quality of UHT milk: a comparison of kinetic and neural network approaches[J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 92(2): 146-151. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2008.10.032.
- MELANIE R, HENRIËTTA L D K, ELNA M B. Multivariate accelerated shelf-life test of low fat UHT milk[J]. *International Dairy Journal*, 2014, 36(1): 38-45. DOI:10.1016/j.idairyj.2013.12.012.
- 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200503-020.
- 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. DOI:10.16429/j.1009-7848.2022.05.029.
- 陈臣, 刘政, 黄轲, 等. 基于GC-MS、GC-O及电子鼻评价不同加工方式对乳扇风味的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(16): 108-117. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200719-254.
- DUCK S A, JI H L, DONG S L. Shelf life model of powdered infant formula as function of temperature and oxygen concentration[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2018, 15: 130-133. DOI:10.1016/j.fpsl.2017.12.006.
- JIANG Y J, YANG X, JIN H, et al. Shelf-life prediction and chemical characteristics analysis of milk formula during storage[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 144: 111268. DOI:10.1016/j.lwt.2021.111268.
- AJMAL M, NADEEM M, IMRAN M, et al. Lipid compositional changes and oxidation status of ultra-high temperature treated milk[J]. *Lipids in Health and Disease*, 2018, 17(1): 227. DOI:10.1186/s12944-018-0869-3.
- CAI H H, JIANG J, LIU M F, et al. Evaluation and survey of nutrition and sensory quality in domestic and foreign milk sold in China[J]. *Food Science and Technology*, 2022, 42: 1-8. DOI:10.1590/fst.106021.
- STEPHANIE C, MICHAEL C, MARYANNE D, et al. The sensory evaluation of dairy products[M]. New York: Springer, 2008.
- DRAKE M A, KARAGUL-YUCEER Y, CADWALLADER K R, et al. Determination of the sensory attributes of dried milk powders and dairy ingredients[J]. *Journal of Sensory Studies*, 2003, 3(18): 199-216. DOI:10.1111/j.1745-459X.2003.tb00385.x.
- CIVILLE G V, LYON B G. Aroma and flavor lexicon for sensory evaluation: terms, definitions, references, and examples[M]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1996.
- HOUGH G, SÁNCHEZ R H, DE PABLO G G, et al. Consumer acceptability versus trained sensory panel scores of powdered milk shelf-life defects[J]. *Journal of Dairy Science*, 2002, 9(85): 2075-2080. DOI:10.3168/jds.S0022-0302(02)74285-9.
- GARITTA L G H A. Sensory shelf life of Dulce de Leche[J]. *Journal of Dairy Science*, 2004, 6(87): 1601-1607. DOI:10.3168/jds.S0022-0302(04)73314-7.
- 张中平, 周静, 徐红斌. 气相色谱-质谱法分析比较超高温灭菌乳和巴氏杀菌乳中的10种内酯类风味物质[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(22): 8660-8665. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2021.22.003.
- MATUSZEWSKI B K, CONSTANZER M L, CHAVEZ-ENG C M. Matrix effect in quantitative LC/MS/MS analyses of biological fluids: a method for determination of finasteride in human plasma at picogram per milliliter concentrations[J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(5): 882-889. DOI:10.1021/ac971078.
- 李延华. 牛乳加热及乳粉加工中热相关工艺对氧化风味的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013. DOI:10.7666/d.D421386.
- DAVID M P, DEVIN G P. Identification of objectionable flavors in purported spontaneous oxidized flavor bovine milk[J]. *Journal of Dairy Science*, 2018, 101(12): 10877-10885. DOI:10.3168/jds.2018-15045.
- ZAHIR A, BRUCE R D A, HILTON C D. Volatile sulfur compounds in pasteurised and UHT milk during storage[J]. *Dairy Science & Technology*, 2014, 94(3): 241-253. DOI:10.1007/s13594-013-0157-y.
- SUNDS A V, RAUH V M, RENSEN J S, et al. Maillard reaction progress in UHT milk during storage at different temperature levels and cycles[J]. *International Dairy Journal*, 2018, 77: 56-64. DOI:10.1016/j.idairyj.2017.08.008.
- 叶美霞, 李荣, 姜子涛, 等. 不同年龄段乳粉的挥发性风味成分分析及其分类预测[J]. *食品科学*, 2022, 43(16): 242-252. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210807-097.
- 轩瑞瑞, 陈艳萍, 刘春菊, 等. 基于熵权法和灰色关联度法的鲜食糯玉米品质评价[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(14): 241-248. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2020090072.
- 张敏, 余佳, 王琪琰, 等. 基于熵权法和灰色关联分析的藤茶理化品质评价与分级应用[J]. *食品与机械*, 2021, 37(1): 186-192. DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2021.01.031.