

巴氏灭菌与超高温灭菌对全脂牛乳挥发性风味物质的影响

张晓梅¹, 仝令君², 潘明慧², 艾娜丝², 王 静^{2,*}, 孙宝国²

(1.天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457;

2.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)

摘 要: 采用顶空固相微萃取分别对原料全脂牛乳、巴氏灭菌全脂牛乳和超高温灭菌全脂牛乳的挥发性成分进行萃取, 经气相色谱-质谱联用仪分析。结果显示, 原料全脂牛乳中共鉴定出12种挥发性物质, 主要包括酸类和烷烃类; 巴氏灭菌全脂牛乳中共鉴定出17种挥发性物质, 主要包括酸类、酯类、酮类和烷烃类; 超高温灭菌全脂牛乳中共鉴定出17种挥发性物质, 主要包括酸类、酮类和烷烃类。经数据统计分析, 3种牛乳样品的挥发性组分呈现明显差异。

关键词: 原料全脂牛乳; 巴氏灭菌全脂牛乳; 超高温灭菌全脂牛乳; 挥发性风味物质

Effect of Pasteurization Versus Ultra-High-Temperature on Volatile Flavor Compounds of Bovine Whole Milk

ZHANG Xiaomei¹, TONG Lingjun², PAN Minghui², AI Nasi², WANG Jing^{2,*}, SUN Baoguo²

(1. College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2. Beijing 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, China)

Abstract: The volatile flavor compounds of raw whole milk (RWM), pasteurized whole milk (PWM) and ultra-high-temperature whole milk (UWM) were extracted by headspace solid-phase micro-extraction, and then analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). A total of 12 volatiles were identified from RWM, mainly including acids and hydrocarbons; 17 volatiles were identified from PWM, mainly including acids, esters, ketones and hydrocarbons; and 17 volatiles were identified from UWM, mainly including acids, ketones and hydrocarbons. According to the statistical analysis of the data, there was a significant variability among the volatiles of 3 milk samples.

Key words: raw whole milk; pasteurized whole milk; ultra-high-temperature (UHT) whole milk; volatile flavor compound

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201710029

中图分类号: TS252

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 10-0173-05

引文格式:

张晓梅, 仝令君, 潘明慧, 等. 巴氏灭菌与超高温灭菌对全脂牛乳挥发性风味物质的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(10): 173-177. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201710029. <http://www.spkx.net.cn>

ZHANG Xiaomei, TONG Lingjun, PAN Minghui, et al. Effect of pasteurization versus ultra-high-temperature on volatile flavor compounds of bovine whole milk[J]. Food Science, 2017, 38(10): 173-177. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201710029. <http://www.spkx.net.cn>

牛乳的营养成分全面均衡, 结构合理, 易于人体吸收, 是日常膳食的理想健康选择之一^[1]。原料牛乳经采集、运输及贮存后, 在生产加工前, 对原料乳的有效灭菌是必不可少的工序步骤^[2]。目前, 巴氏杀菌 (72~75 °C, 15~16 s或80~85 °C, 10~15 s) 和超高温

灭菌 (135~150 °C, 4~15 s) 是国内外普遍采用的牛乳灭菌方式^[3]。通过巴氏灭菌和超高温灭菌可以达到灭活微生物和提高产品货架期的作用^[4]。另有文献[5-8]指出, 原料乳中的蛋白、脂类、糖类和无机盐等物质成分也会因此发生变化, 这不仅会对牛乳的功能性状产生一定的

收稿日期: 2016-08-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31571940); 国家自然科学基金青年科学基金项目 (31501559)

作者简介: 张晓梅 (1987—), 女, 博士研究生, 研究方向为乳品风味。E-mail: zxmwaiting@163.com

*通信作者: 王静 (1976—), 女, 教授, 博士, 研究方向为功能性食品配料。E-mail: wangjing@th.btbu.edu.cn

作用,也会使牛乳的挥发性风味发生一些变化^[9]。

目前比较常见的挥发性风味物质分析的前处理方法主要有同时蒸馏萃取法、溶剂辅助蒸发萃取法和固相微萃取法^[10]。其中,同时蒸馏萃取法需要高温溶剂萃取,溶剂辅助蒸发萃取法需要接近真空溶剂萃取,经实验结果分析,这2种萃取方法都会一定程度上使牛乳的挥发性物质产生变化和损失^[11]。固相微萃取法在温和条件下,将萃取与浓缩同时进行,灵敏度高,操作流程简便^[12],对于挥发性物质种类较多但含量较低且易发生变化的牛乳制品来说,是比较有效可行的一种前处理方法。

本实验以原料全脂牛乳、巴氏灭菌全脂牛乳和超高温灭菌全脂牛乳为研究对象,选择顶空固相微萃取-气相色谱-质谱(headspace solid-phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)联用为研究方法,对3种牛乳制品的挥发性风味物质进行检测,旨在分析巴氏灭菌和超高温灭菌对原料牛乳中挥发性风味物质的影响情况,为热处理条件下牛乳的挥发性风味变化规律研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

原料全脂牛乳、巴氏灭菌全脂牛乳(灭菌条件85℃, 15 s)、超高温灭菌全脂牛乳(灭菌条件137~141℃, 4 s) 北京三元食品股份有限公司;所有牛乳样品均随机采自同一农场同一批次样品,置于手提冷藏盒中2 h内运回实验室并4℃保存,2 d内完成实验分析。

C₇~C₃₀正构烷烃标准品(色谱纯) 美国Supelco公司;2-甲基-3-庚酮(色谱纯) 美国Sigma-Aldrich公司;氯化钠(分析纯) 北京国药集团化学试剂有限公司;氦气(纯度99.999%) 北京氢普北分气体工业有限公司。

1.2 仪器与设备

7890A-5975C GC-MS联用仪、HP-5ms毛细管柱色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 美国Agilent公司;手动HS-SPME进样器、固定搭载装置、50/30 μm二甲基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS)、75 μm CAR/PDMS、85 μm PA、100 μm PDMS、65 μm PDMS/DVB萃取纤维 美国Supelco公司。

1.3 方法

1.3.1 HS-SPME萃取3种牛乳挥发性风味成分

取10 mL牛乳样品、2 g氯化钠与1 μL质量浓度为0.816 μg/μL的内标物2-甲基-3-庚酮溶液,置于20 mL装有磁力搅拌子的顶空样品瓶中,40℃恒温水浴中加热平

衡30 min,将手动HS-SPME进样器固定在SPME搭载装置上,并将萃取针头插入顶空瓶中,推出萃取纤维至瓶内牛乳液面约5 mm距离处,顶空吸附30 min。吸附结束后,快速插入GC-MS进样口解吸5 min。

1.3.2 GC-MS分析条件

GC条件:HP-5ms毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度250℃;升温程序:起始温度30℃,保持1 min,以5℃/min升温至300℃,不保持;载气为氦气;流速1.0 mL/min;不分流进样。

MS条件:电子电离源;电子能量70 eV;传输线温度250℃;离子源温度230℃;四极杆温度150℃;质量扫描范围50~380 u;扫描方式为全扫描;溶剂延迟5 min。

1.3.3 定性定量分析

1.3.3.1 定性分析

对不同牛乳样品挥发性物质的定性分析主要采用GC-MS联用仪MSDCHEM工作站NIST 11谱库,选择正反匹配度大于600/600的物质,另外结合校对保留指数(retention index, RI)、标准品定性等方法进行确定。按公式(1)计算RI:

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

式中: n 和 $n+1$ 为未知物流出前、后正构烷烃碳原子数; t_{n+1} 和 t_n 为正构烷烃的保留时间/min; t_r 为未知物的保留时间/min($t_n < t_r < t_{n+1}$)。

1.3.3.2 定量分析

以2-甲基-3-庚酮为内标,默认每个化合物对2-甲基-3-庚酮的相对相应因子为1。根据内标物的质量浓度、样品中各组分的峰面积与内标物的峰面积,计算牛乳样品中各组分的含量,按公式(2)计算:

$$m_i = \frac{m_0 \times V_0 \times A_i}{V_i \times A_0} \quad (2)$$

式中: m_i 为未知物的含量/(μg/L); m_0 为内标物的质量浓度/(μg/μL); A_i 为未知物的峰面积; A_0 为内标物的峰面积; V_i 为萃取时所加乳样体积/L; V_0 为所加内标物溶液体积/μL。

1.4 数据处理

本研究通过Excel 2016软件进行实验数据的汇总处理,SPSS 22.0软件进行3种牛乳挥发性风味物质的显著性分析、主成分分析(principal component analysis, PCA)和聚类分析。

2 结果与分析

2.1 HS-SPME萃取纤维的选择

不同的萃取纤维对同一萃取对象可能具有不同的

萃取选择性, 相同的萃取纤维在不同的色谱柱中也可能有不同的解吸表现^[13-14]。因此, 针对牛乳的挥发性物质种类较多、含量较低的特点, 本研究选择具有较普遍适用性、极性范围较广的HP-5ms色谱柱进行牛乳样品的GC-MS定性定量分析。同时, 在萃取纤维的优化选择中, 考虑到原料全脂牛乳经乳腺采集后未经灭菌等工序, 由热处理产生的挥发性风味物质可能较少; 另外, 超高温灭菌全脂牛乳的灭菌温度较高, 可能会对牛乳的挥发性风味物质产生比较明显的热敏性变化。而巴氏灭菌全脂牛乳的灭菌条件温和, 在杀菌的同时比较完全的保留了牛乳的挥发性风味物质。因此, 本研究选择巴氏灭菌全脂牛乳作为实验对象, 对目前比较常用的5种萃取纤维(75 μm CAR/PDMS、85 μm PA、100 μm PDMS、65 μm PDMS/DVB、50/30 μm DVB/CAR/PDMS)进行优化选择, 如图1所示。

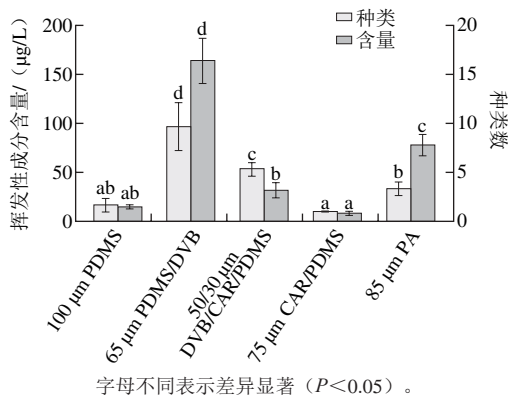


图1 萃取纤维对巴氏全脂牛乳挥发性成分萃取效果的影响

Fig. 1 Effects of different SPME fibers on the extraction efficiency of volatile compounds from whole milk

由图1可知, 5种萃取纤维对巴氏全脂牛乳的挥发性成分的萃取在种类和含量上都表现出来不同的选择性。其中, 100 μm PDMS纤维和75 μm CAR/PDMS纤维萃取到的挥发性物质种类和含量都少于其他萃取纤维。50/30 μm DVB/CAR/PDMS纤维萃取到的挥发性风味物质种类较多, 但是其萃取的物质含量较少。同时, 85 μm PA纤维萃取到的挥发性风味物质含量较多, 但是其萃取到的物质种类较少。65 μm PDMS/DVB纤维萃取到的挥发性物质的种类和含量均显著($P < 0.05$)多于其他萃取纤维, 由此认为当选择HP-5ms色谱柱来进行牛乳样品挥发性风味物质的HS-SPME-GC-MS分析时, 65 μm PDMS/DVB纤维是比较理想的萃取纤维。因此, 本研究选择65 μm PDMS/DVB纤维来萃取分析牛乳样品中的挥发性风味组分。

2.2 HS-SPME-GC-MS分析

由表1可知, 均有效萃取检出了挥发性风味物质, 主要包括酸类、酮类、醛类、酯类和烷烃类。其中, 酸类物质可能是在牛乳中内源酶或物理条件的作用下, 乳

脂肪中的甘油三酯发生水解反应而产生。脂肪酸的风味阈值较低, 而且在牛乳中较易产生, 是牛乳中很常见且具有代表性的一类挥发性风味物质, 尤其是己酸、辛酸等短碳链脂肪酸, 都是牛乳中典型的挥发性组分^[15]。酮类物质主要是饱和脂肪酸 β 氧化系列反应的合成产物, 其中甲基酮类对牛乳风味也有重要的影响, 比如2-庚酮、2-壬酮等具有奶香、甜香风味, 也是牛乳风味的代表性组分^[16-17]。醛类物质可能是乳脂肪氧化的二级或三级氧化产物, 由于其风味阈值较低, 风味特征较明显, 醛类物质也是牛乳挥发性物质的重要组分^[18-19]。酯类物质可能来自于游离脂肪酸和短链脂肪醇的酯化反应, 酯类物质对于牛乳风味也有一定的影响^[20-21]。烷烃类物质是一类来源较为复杂且出现频率并不稳定的牛乳挥发性物质, 它可能来源于在乳牛乳腺等机体组织或者牛乳中游离脂肪酸的自动氧化, 也可能来自于饲料经过瘤胃迁移至牛乳中。烷烃类物质的风味阈值较高, 风味特征并不明显, 并且在其他种类挥发性组分风味强度较明显的前提下, 烷烃类物质在现有浓度水平上对牛乳挥发性风味影响有限^[22]。

表1 HS-SPME-GC-MS分析牛乳样品挥发性风味物质成分结果

Table 1 HS-SPME-GC-MS analytical results for the volatile components of the milk samples

序号	化合物名称	RI	CAS号	鉴定方式	含量/($\mu\text{g/L}$)		
					原料全脂牛乳	巴氏灭菌全脂牛乳	超高温灭菌全脂牛乳
1	2-庚酮	894	110-43-0	MS, RI	—	—	15.630 5 $\pm$ 5.853 3
2	2-丙烯酸丁酯	900	141-32-2	MS	—	11.811 1 $\pm$ 2.146 7	—
3	丙酸丁酯	912	590-01-2	MS, RI	—	13.331 0 $\pm$ 1.084 8	—
4	2,5-二甲基-3-己酮	939	1888-57-9	MS	—	3.760 9 $\pm$ 0.103 2	—
5	己酸	984	142-62-1	MS, RI, S	10.258 2 $\pm$ 3.170 0	29.431 0 $\pm$ 7.572 3	17.490 4 $\pm$ 5.693 8
6	丁酸丁酯	998	109-21-7	MS, RI	—	12.137 2 $\pm$ 2.024 3	—
7	2-壬酮	1093	821-55-6	MS, RI	—	1.340 5 $\pm$ 0.572 5	18.648 7 $\pm$ 8.787 7
8	十一烷	1102	1120-21-4	MS, RI, S	0.423 2 $\pm$ 0.194 2	1.723 4 $\pm$ 0.056 2	1.254 1 $\pm$ 0.096 0
9	壬醛	1105	124-19-6	MS, RI	—	2.084 2 $\pm$ 0.275 6	1.524 9 $\pm$ 0.495 0
10	辛酸	1175	124-07-2	MS, RI, S	8.665 9 $\pm$ 0.804 4	11.635 8 $\pm$ 1.134 9	10.511 2 $\pm$ 2.019 3
11	十二烷	1199	112-40-3	MS, RI, S	1.994 0 $\pm$ 0.068 0	1.720 9 $\pm$ 0.459 3	1.196 6 $\pm$ 0.221 8
12	癸醛	1206	112-31-2	MS, RI	0.501 5 $\pm$ 0.176 1	—	1.463 1 $\pm$ 0.416 9
13	1-苯基-2-丁酮	1228	1007-32-5	MS	—	3.399 7 $\pm$ 0.734 6	—
14	2-十一酮	1294	112-12-9	MS, RI	—	—	5.214 3 $\pm$ 1.474 0
15	十三烷	1299	629-50-5	MS, RI, S	1.830 7 $\pm$ 0.932 1	3.302 3 $\pm$ 1.452 7	6.721 8 $\pm$ 1.166 9
16	正癸酸	1365	334-48-5	MS, RI, S	3.096 3 $\pm$ 0.307 6	1.934 8 $\pm$ 0.095 6	2.724 4 $\pm$ 0.934 0
17	十四烷	1399	629-59-4	MS, RI, S	5.195 8 $\pm$ 3.814 1	9.844 9 $\pm$ 3.633 4	5.555 4 $\pm$ 1.683 2
18	十五烷	1496	629-62-9	MS, RI, S	4.724 8 $\pm$ 2.150 7	2.768 8 $\pm$ 0.484 9	14.826 5 $\pm$ 5.203 7
19	十六烷	1598	544-76-3	MS, RI, S	2.257 4 $\pm$ 0.402 0	5.894 7 $\pm$ 3.478 3	9.994 0 $\pm$ 3.758 4
20	十七烷	1698	629-78-7	MS, RI, S	2.269 2 $\pm$ 0.409 2	3.413 6 $\pm$ 1.358 6	29.822 6 $\pm$ 10.920 4
21	十八烷	1876	593-45-3	MS, RI, S	0.485 2 $\pm$ 0.158 5	—	3.842 5 $\pm$ 1.797 6
22	二十烷	1924	112-95-8	MS, RI, S	—	—	2.009 0 $\pm$ 1.142 0
合计					41.702 0 $\pm$ 3.438 0	125.534 9 $\pm$ 17.038 2	148.430 1 $\pm$ 26.546 2

注: —, 未检出; S, 标准品鉴定。

由图2和表1可知, 从巴氏灭菌到超高温灭菌, 随着杀菌温度的增高, 巴氏灭菌全脂牛乳和超高温灭菌全脂牛乳的挥发性物质含量相比原料全脂牛乳均呈增加趋

势,这与相关热处理牛乳风味研究结果基本一致^[23-24]。在原料全脂牛乳中,由于原料乳从乳牛乳腺中分泌收集而来,并未受到较多的工艺因素影响,所以挥发性物质含量较少,组成也较为单一,只有酸类、烷烃类和少量的醛类。其中酸类和醛类可能来自于牛乳在乳腺合成分泌过程中发生的一些生化反应,烷烃类可能来自于饲料中相关物质的迁移与保留^[25]。

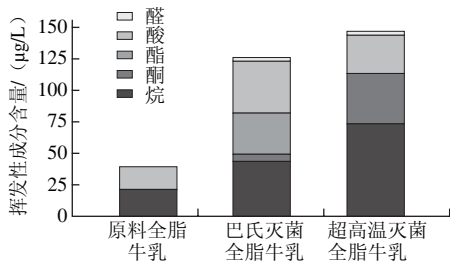


图2 3种牛乳样品挥发性成分含量对比

Fig. 2 Comparison of contents of volatile components from the milk samples

巴氏灭菌全脂牛乳和原料全脂牛乳相对比,巴氏灭菌全脂牛乳中出现了酯类物质和酮类物质,酸类物质、烷烃类和醛类物质也有不同程度的增加。这是由于在巴氏灭菌的热处理作用下,牛乳中各组分的相互作用增强,比如乳脂肪的氧化反应促进了牛乳中脂肪酸的释放,使酸类物质含量增加,并且促进了游离脂肪酸与醇类物质的酯化使酯类物质生成,而乳脂肪的 β 氧化使酮类物质等二级、三级氧化产物产生^[26-27]。

超高温灭菌全脂牛乳和巴氏灭菌全脂牛乳相对比,由于杀菌温度的进一步提高,超高温灭菌全脂牛乳的挥发性物质含量也随之增加,其中酮类和烷烃类物质含量增加明显,醛类物质含量无明显变化,酸类物质含量有所减少,酯类物质未被检测到。由于超高温杀菌温度较高,可能更促进乳脂肪等的氧化反应进一步发生,进而生成更多的二级、三级氧化产物,比如酮类和烷烃类等物质^[28-29]。同时,更高温度的加热作用可能使酯类物质的稳定性降低,发生降解转化,并且被氧化成了其他更稳定的挥发性物质。而酸类物质的减少可能是其更多的参与到比如氧化等类型的转化反应中,使游离脂肪酸的含量降低^[30]。

2.3 PCA和聚类分析结果

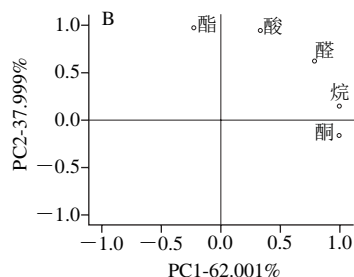
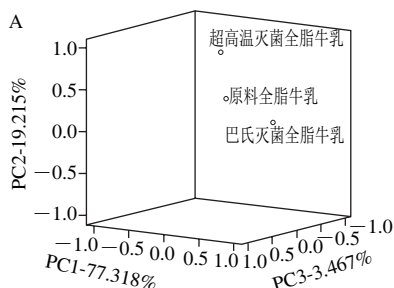


图3 3种牛乳样品挥发性成分含量(A)和种类(B)的PCA图

Fig. 3 Principal component analysis of amounts (A) and types (B) of volatile components from the milk samples

从图3A可以看出,PC1贡献率为77.318%,PC2贡献率为19.215%,PC3贡献率为3.467%。3种牛乳样品的挥发性成分在PC1和PC2区分明显,而PC1和PC2的整体贡献率超过90%,这说明由于灭菌条件的不同,3种牛乳的挥发性风味成分发生了显著的变化。如图3B所示,PC1贡献率为62.001%,PC2贡献率为37.999%,二者整体贡献率超过90%,说明该PCA能够准确反映出挥发性风味物质的种类对区分3种牛乳样品挥发性风味差异的显著作用。其中,从PC1可知,酯类和酸类在显示3种牛乳挥发性风味物质的差异性上更为明显,醛类次之,之后为酮类和烷烃类;从PC2可知,酮类和烷烃类在区分3种牛乳挥发性风味物质的作用上更为突出,醛类次之,之后为酸类和酯类。

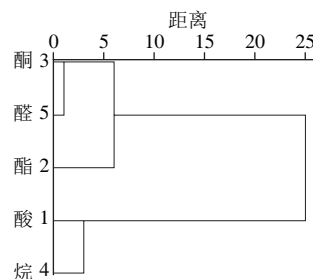


图4 3种牛乳样品挥发性成分聚类分析

Fig. 4 Cluster analysis of volatile components from the milk samples

3种牛乳的挥发性物质按照各种类含量的聚类分析中,本研究初步探讨了区分挥发性风味物质差异的相似性和相异性。由图4可知,在5类挥发性物质(酸类、酯类、酮类、烷烃类和醛类)中,共有3组物质对3种牛乳的挥发性物质起到了差异性的区分作用。其中酮类和醛类在显示3种牛乳挥发性风味物质的差异性中起到了一种相似的区分作用,酸类和烷烃类起到了另一种相似的区分作用,而酯类则起到了第3种显示牛乳样品挥发性物质差异的区分作用。

3 结论

本研究选择65 μ m PDMS/DVB萃取纤维,采用HS-SPME-GC-MS方法对原料全脂牛乳、巴氏灭菌全脂牛

乳和超高温灭菌全脂牛乳的挥发性风味物质进行了萃取和分析。其中原料全脂牛乳中共鉴定出12种挥发性物质,主要为酸类和烷烃类,包括己酸、辛酸、正癸酸、十四烷和十五烷等;巴氏灭菌全脂牛乳中共鉴定出17种挥发性物质,主要为酸类、酯类、酮类和烷烃类,包括己酸、辛酸、丙酸丁酯、丁酸丁酯、2-壬酮、十四烷和十六烷等;超高温灭菌全脂牛乳中鉴定出17种挥发性物质,主要为酸类、酮类和烷烃类,包括己酸、辛酸、2-庚酮、2-壬酮、十五烷和十七烷等。随着杀菌温度的提高,牛乳中产生的挥发性物质在含量上呈稳定增加趋势,但是在种类上并没有呈现明显的稳定增加趋势。经过对3种牛乳制品中挥发性物质的PCA和聚类分析可知,3种牛乳的挥发性风味物质差异明显,酸类、酯类、酮类、醛类和烷烃类这5类挥发性风味物质在显示3种牛乳的挥发性物质差异性分析中分别起到了不同的区分作用。

参考文献:

- [1] LUBARY M, HOFLAND G W, JOOPH T H. The potential of milk fat for the synthesis of valuable derivatives[J]. *European Food Research and Technology*, 2011, 232(1): 1-8. DOI:10.1007/s00217-010-1387-3.
- [2] CLAEYS W L, CARDOEN S, DAUBE G, et al. Raw or heated cow milk consumption: review of risks and benefits[J]. *Food Control*, 2013, 31(1): 251-262. DOI:10.1016/j.foodcont.2012.09.035.
- [3] BIRLOUEZ-ARAGON I, SABAT P, GOUTI N. A new method for discriminating milk heat treatment[J]. *International Dairy Journal*, 2002, 12(1): 59-67. DOI:10.1016/S0958-6946(01)00131-5.
- [4] FERNANDEZ G A L, RIERA R G F A. Combination of microfiltration and heat treatment for ESL milk production: impact on shelf life[J]. *Journal of Food Engineering*, 2014, 128: 1-9. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2013.11.021.
- [5] YOO S H, KANG S B, PARK J H, et al. Effect of heat-treat methods on the soluble calcium levels in the commercial milk products[J]. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, 2013, 33(3): 369-376. DOI:10.5851/kosfa.2013.33.3.369.
- [6] SAKKAS L, MOUTAFI A, MOSCHOPOULOU E, et al. Assessment of heat treatment of various types of milk[J]. *Food Chemistry*, 2014, 159: 293-301. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.03.020.
- [7] 李子超, 徐明芳, 向明霞, 等. 巴氏杀菌与超高温灭菌牛乳酪蛋白结构差异性的研究[J]. *华南农业大学学报*, 2013, 34(2): 192-196.
- [8] BARBE F, MENARD O, LE G Y, et al. The heat treatment and the gelation are strong determinants of the kinetics of milk proteins digestion and of the peripheral availability of amino acids[J]. *Food Chemistry*, 2013, 136(3/4): 1203-1212. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.09.022.
- [9] LI Y H, ZHANG L W, WANG W J, et al. Differences in particle characteristics and oxidized flavor as affected by heat-related processes of milk powder[J]. *Journal of Dairy Science*, 2013, 96(8): 4784-4793. DOI:10.3168/jds.2012-5799.
- [10] 艾娜丝, 王静, 张晓梅, 等. 奶香型香味料的制备及分析技术研究进展[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(21): 380-384. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2014.21.074.
- [11] 艾娜丝, 张晓梅, 全令君, 等. SDE与SAFE分析全脂巴氏乳挥发性成分[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(10): 109-112; 115. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2016.10.027.
- [12] 孙杰, 蒲丹丹, 陈海涛, 等. 五香牛肉干挥发性风味成分的分离与鉴定[J]. *食品科学*, 2016, 37(6): 121-125. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201606021.
- [13] DU L, LI J, LI W, et al. Characterization of volatile compounds of pu-erh tea using solid-phase microextraction and simultaneous distillation-extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Research International*, 2014, 57: 61-70. DOI:10.1016/j.foodres.2014.01.008.
- [14] AIN S, LIU H L, 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]. *Analytical Methods*, 2015, 7(10): 4278-4284. DOI:10.1039/C4AY02751E.
- [15] 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. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.09.050.
- [16] LIC N C C, de MENDOZA J H, 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. DOI:10.1016/j.idairyj.2011.09.003.
- [17] 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. DOI:10.1016/S0308-8146(00)00203-X.
- [18] VAZQUEZ-LANDAUVERDE P A, VELAZQUEZ G, TORRES J A, et al. Quantitative determination of thermally derived off-flavor compounds in milk using solid-phase microextraction and gas chromatography[J]. *Journal of Dairy Science*, 2005, 88(11): 3764-3772. DOI:10.3168/jds.S0022-0302(05)73062-9.
- [19] PAN D D, WU Z, PENG T, et al. Volatile organic compounds profile during milk fermentation by *Lactobacillus pentosus* and correlations between volatiles flavor and carbohydrate metabolism[J]. *Journal of Dairy Science*, 2014, 97(2): 624-631. DOI:10.3168/jds.2013-7131.
- [20] ZHANG X M, AIN S, WANG J, et al. Lipase-catalyzed modification of the flavor profiles in recombined skim milk products by enriching the volatile components[J]. *Journal of Dairy Science*, 2016, 99(11): 8665-8679. DOI:10.3168/jds.2015-10773.
- [21] HOLLAND R, LIU S Q, CROW V, et al. Esterases of lactic acid bacteria and cheese flavour: milk fat hydrolysis, alcoholysis and esterification[J]. *International Dairy Journal*, 2005, 15(6): 711-718. DOI:10.1016/j.idairyj.2004.09.012.
- [22] SHIRATSUCHI H, SHIMODA M, IMAYOSHI K, et al. Volatile flavor compounds in spray-dried skim milk powder[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1994, 42(4): 984-988. DOI:10.1021/jf00040a028.
- [23] 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: 33-42.
- [24] 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: 38-45.
- [25] BARREFORS P, GRANELLI K, APPELQVIST L A, et al. Chemical characterization of raw milk samples with and without oxidative off-flavor[J]. *Journal of Dairy Science*, 1995, 78(12): 2691-2699. DOI:10.3168/jds.S0022-0302(95)76900-4.
- [26] BUCHIN S, DELAGUE V, DUBOZ G, et al. Influence of pasteurization and fat composition of milk on the volatile compounds and flavor characteristics of a semi-hard cheese[J]. *Journal of Dairy Science*, 1998, 81(12): 3097-3108. DOI:10.3168/jds.S0022-0302(98)75874-6.
- [27] COLAHAN-SEDERSTROM P M, PETERSON D G. Inhibition of key aroma compound generated during ultrahigh-temperature processing of bovine milk via epicatechin addition[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(2): 398-402. DOI:10.1021/jf0487248.
- [28] 王万厚, 母智深. UHT热处理对牛乳中风味物质的影响[J]. *中国乳品工业*, 2012(4): 36-38; 50.
- [29] WARAHIO T, MCCLEMENTS D J, DECKER E A. Mechanisms of lipid oxidation in food dispersions[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2011, 22(1): 3-13. DOI:10.1016/j.tifs.2010.11.003.
- [30] 陈伟, 闫宁环, 郭子燕, 等. SPME/GC-MS分析比较热处理乳中的挥发性化合物[J]. *中国乳品工业*, 2013, 41(2): 21-23.