

李升升, 张燕, 赵立柱. 发酵和后熟对牦牛奶营养及风味物质的影响 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(5): 114–120. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021070005

LI Shengsheng, ZHANG Yan, ZHAO Lizhu. Effect of Fermentation and Post-fermentation on Nutritional Composition and Volatile Substances of Yak Milk[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(5): 114–120. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021070005

· 研究与探讨 ·

发酵和后熟对牦牛奶营养及风味物质的影响

李升升^{1,2}, 张 燕¹, 赵立柱¹

(1. 青海大学畜牧兽医学院, 青海西宁 810016;

2. 青海省高原放牧家畜动物营养与饲料科学重点实验室, 青海西宁 810016)

摘要: 为研究发酵和后熟对牦牛奶营养成分及风味物质的影响, 分析了牦牛奶、发酵后牦牛奶和后熟后牦牛奶中的营养成分和挥发性物质种类和相对含量的变化, 并进行了营养和品质评价。结果表明, 发酵显著降低了牦牛奶中的乳糖含量 ($P<0.05$), 降幅为 39.43%; 发酵还显著促进了牦牛奶中总氨基酸、必需氨基酸、非必需氨基酸和鲜味氨基酸含量的增加 ($P<0.05$), 增幅分别为 64.26%、57.52%、69.33%、56.67%; 发酵对牦牛奶中脂肪酸含量影响不显著 ($P>0.05$); 但发酵使牦牛奶中的醇类、醛类和酯类物质种类和相对含量大幅减少。后熟后的牦牛奶与发酵后的牦牛奶相比, 乳糖、氨基酸、脂肪酸含量差异不显著 ($P>0.05$), 但与发酵后的牦牛奶相比后熟使牦牛奶中的醇类、酚类、酯类、酮类物质的种类和相对含量大幅增加。综合来看, 发酵促进了牦牛奶营养价值的提升, 后熟促进了牦牛奶风味物质的积累, 发酵和后熟对牦牛奶营养和品质提升有积极意义。

关键词: 牦牛奶, 发酵, 后熟, 氨基酸, 脂肪酸, 风味物质

中图分类号: TS252.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)05-0114-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021070005



本文网刊:

Effect of Fermentation and Post-fermentation on Nutritional Composition and Volatile Substances of Yak Milk

LI Shengsheng^{1,2}, ZHANG Yan¹, ZHAO Lizhu¹

(1. Academy of Animal and Veterinary Sciences, Qinghai University, Xining 810016, China;

2. Key Laboratory of Plateau Grazing Animal Nutrition and Feed Science of Qinghai Province, Xining 810016, China)

Abstract: In order to investigate the nutritional composition and volatile substances of yak milk after fermentation and post-fermentation, the changes of nutrients and volatile substances of yak milk, fermented yak milk and post-fermented yak milk were measured, and the nutrition and quality of yak milk were evaluated. The results showed that the lactose content of yak milk after fermentation was significantly decreased ($P<0.05$), and the decreased rate was 39.43%. The contents of total, essential, non-essential and delicious amino acids of yak milk after fermentation were significantly increased ($P<0.05$), and the increased rate were 64.26%, 57.52%, 69.33% and 56.67%, respectively. The content of fatty acid of yak milk after fermentation has no significantly difference ($P>0.05$), but the types and relative contents of alcohols, aldehydes and esters in yak milk after ferentation were greatly decreased. There were no significant differences in lactose, amino acid and fatty acid contents between post-fermentation and ferentation of yak milk ($P>0.05$), but the types and relative contents of alcohols, phenols, esters and ketones in post-ferentated yak milk greatly increased compared to fermented yak milk. In summary, fermentation improved the nutritional value of yak milk in some extent, and post-fermentation promoted the accumulation of volatile substances of yak milk. Fermentation and post-fermentation had positive effect on the improvement of nutrition and quality of yak milk.

Key words: yak milk; fermentation; post-fermentation; amino acid; fatty acid; volatile substances

收稿日期: 2021-07-02

基金项目: 青海省“昆仑英才·高端创新创业人才”-拔尖人才项目资助; 青海省牛产业科技创新平台项目资助。

作者简介: 李升升 (1984-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 畜产品科学与工程, E-mail: lishsh123@163.com。

牦牛是主要分布于我国青藏高原及其沿线的物种。据报道, 2019 年, 中国牦牛的存栏量约为 1600 万头, 占全世界总量的 95%^[1]。2019 年全国的牦牛奶产量为 84.5 万吨, 商品化的牦牛奶产量仅为 11.84 万吨^[2]。因此, 加强牦牛奶制品的研发, 提升牦牛奶制品的品质和经济附加值势在必行。

当前, 牦牛酸奶是牦牛奶的主要加工产品形式之一, 深受青藏高原农牧民及旅游者的喜爱^[2]。对于牦牛酸奶的研究主要集中在菌种筛选^[3-4]、发酵工艺优化^[5-8]、保健功能分析和营养评价等方面^[9-13]。在发酵工艺中“发酵”和“后熟”步骤是影响牦牛酸奶品质的主要工序^[6]。李升升等^[6]通过标准化法评估表明牦牛奶在 90 °C 杀菌 10 min、添加 0.15% 的混合乳酸菌发酵剂、在(43±1) °C 发酵, 4 °C 后熟 24 h, 制得的牦牛酸奶品质较好。陈一萌等^[14]研究了不同稳定剂对凝固型牦牛酸奶后熟过程中品质和风味的变化, 表明复合稳定剂有利于牦牛酸奶品质形成和风味保持。大量的研究为牦牛酸奶的加工提供了技术支持。和占星等^[15]报道了牦牛奶的营养成分优于黄牛和犏牛奶, 余群力等^[16]指出牦牛奶的挥发性物质是牦牛奶区别于其他奶的重要成分。可见, 营养品质是评价食品品质优劣的主要指标^[17-19], 挥发性物质是影响产品感官品质的主要指标^[20]。然而, 牦牛奶在发酵和后熟过程中的营养成分和风味物质是如何变化的, 变化后是否更有利于牦牛奶营养价值的提高和风味物质的形成等问题, 鲜见报道。

因此, 本文研究了发酵和后熟工序对牦牛奶蛋白、粗脂肪、乳糖、水分、氨基酸、脂肪酸等营养品质和风味物质的影响, 旨在明确发酵和后熟过程中牦牛奶营养成分和风味物质的变化, 以期为牦牛酸奶的营养保持和品质控制提供理论依据和技术支持, 促进青藏高原牦牛产业的发展。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

牦牛奶 购于青海省海北藏族自治州天峻县; 发酵剂(保加利亚乳杆菌和嗜热链球菌 1:1 混合菌种) 购于北京川秀科技有限公司。

101-3 型干燥箱 上海科伟仪器有限公司; ATN-100 型凯式定氮仪 上海皓庄仪器有限公司; PL203 型梅特勒-托利多天平 瑞士 Mettler Toledo 公司; SZC-C 型脂肪测定仪 上海纤检仪器有限公司; HH-6 型恒温水浴锅 上海百典仪器有限公司; Waters1525 型高效液相色谱仪 美国 Waters 公司; 7890A 型气相色谱仪 美国 Agilent 公司; L-8900 型高速氨基酸分析仪 日立高新技术株式会社; TRACE DSQ 气相色谱质谱联用仪 美国 Finnigan 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 凝固型牦牛酸奶制作 牦牛奶在 90 °C 下杀菌 10 min, 添加 0.15% 混合乳酸菌发酵剂, 在(43±

1) °C 条件下发酵至滴定酸度(72±1.02) °T, 并在 4 °C 条件下后熟 24 h, 制得凝固型牦牛酸奶。分别选择鲜牦牛奶(A)、发酵凝固后牦牛奶(B)和经后熟后牦牛奶(C)3 个样品, 每个样品重复 6 次, 研究发酵和后熟工序对牦牛奶营养和挥发性物质的影响。

1.2.2 营养成分测定 蛋白质、粗脂肪、乳糖、水分、氨基酸、脂肪酸的测定: 分别参照国标 GB5009.5-2016 食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定; GB 5009.6-2016 食品安全国家标准 食品中脂肪的测定; GB 5413.5-2010 食品安全国家标准 婴幼儿食品和乳品中乳糖、蔗糖的测定; GB5009.3-2016 食品安全国家标准 食品中水分的测定; GB5009.124-2016 食品安全国家标准 食品中氨基酸的测定(色氨酸参照 GB/T15400-2018 饲料中色氨酸的测定); GB/T 17377-2008 动植物油脂脂肪酸甲酯的气相色谱分析测定。

1.2.3 营养价值评价 根据 FAO/WHO 于 1973 年建议的氨基酸评分模式^[21] 和中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所于 1991 年提出的鸡蛋蛋白质的氨基酸评分模式^[22], 按照下列公式计算氨基酸的得分(AA)、氨基酸评分(amino acid score, AAS)、化学评分(chemical score, CS)和必需氨基酸指数(EAAI)。

$$AA = \frac{\text{氨基酸含量}(\text{mg}/100 \text{ g})}{\text{蛋白质含量}(\text{g}/100 \text{ g})}$$

$$AAS = \frac{\text{样品中某种必需氨基酸的含量}}{\text{FAO/WHO 评分模型中相应的必需氨基酸含量}}$$

$$CS = \frac{\text{样品中某种必需氨基酸的含量}}{\text{鸡蛋蛋白质中相应的必需氨基酸的含量}}$$

$$EAAI = \sqrt[n]{\frac{100a}{A} \times \frac{100b}{B} \times \dots \times \frac{100m}{M}}$$

式中: n 为比较的必需氨基酸的个数; a、b...、m 为待评蛋白质的必需氨基酸含量(%); A、B...、M 为鸡蛋蛋白的必须氨基酸含量(%)。

1.2.4 挥发性物质的测定 参考徐怀德等^[23]报道的方法测定。主要流程为: 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头在气相色谱仪的进样口 250 °C 老化 1 h; 程序升温 40 °C, 保持 2.5 min, 以 5 °C/min 升至 200 °C, 再以 10 °C/min 升至 240 °C, 保持 5 min。进样口 250 °C, 传输线 230 °C, 载气为 He 气, 流速 1.0 mL/min, 不分流进样。电离方式 EI, 70 eV; 离子源温度 200 °C, 质量扫描范围 35~400 amu, 发射电流 100 μA。采用随机 Xcalibur 工作站 NIST2002 标准谱库自动检索各组分质谱数据, 参考文献资料及标准谱图对机检结果进行核对和确认, 按面积归一化法计算各组分的含量。对匹配度和纯度大于 800(最大值 1000)的鉴定结果进行比较和分析。

1.3 数据分析

采用 SPSS22.0 软件对数据进行方差分析

(ANOVA), 各处理平均数间采用 Duncan 多重比较法进行差异显著性分析, 差异显著水平为 $\alpha=0.05$, 极显著水平为 $\alpha=0.01$ 。

2 结果与分析

2.1 发酵和后熟对牦牛奶主要营养成分的影响

发酵和后熟对牦牛奶主要营养成分的影响见表 1。发酵和后熟对牦牛奶中的蛋白质、粗脂肪和水分含量影响差异不显著($P>0.05$), 但蛋白质含量呈增加趋势, 粗脂肪和水分含量呈下降趋势。发酵使牦牛奶中的乳糖含量显著下降($P<0.05$), 降幅为 39.43%; 后熟后的牦牛奶与发酵后的牦牛奶相比乳糖含量差异不显著($P>0.05$)。分析认为, 牦牛奶在发酵过程中由于乳酸菌的作用将乳糖分解, 导致了发酵后牦牛奶中的乳糖含量降低; 在后熟期间由于温度较低, 在一定程度上抑制了乳酸菌对乳糖的分解, 导致后熟与发酵相比乳糖含量变化不显著($P>0.05$)。综合来看, 发酵有助于降低因乳糖导致的乳糖不耐症的发生, 在一定程度上提升了牦牛奶的营养价值^[24-25]。

表 1 发酵和后熟对牦牛奶主要营养成分的影响

Table 1 Effect of fermentation and post-fermentation on main nutritional components of yak milk

样品	蛋白质(g/100 g)	粗脂肪(g/100 g)	乳糖(g/100 g)	水分(%)
A	4.40±0.26 ^a	4.65±0.52 ^a	5.25±0.56 ^b	82.46±0.13 ^a
B	5.03±0.27 ^a	4.51±0.46 ^a	3.18±0.07 ^a	81.99±0.91 ^a
C	5.08±0.55 ^a	4.18±0.41 ^a	3.11±0.05 ^a	81.94±0.63 ^a

注: 同列不同字母表示差异显著, $P<0.05$ 。

2.2 发酵和后熟对牦牛奶中氨基酸含量的影响

由表 2 发酵和后熟对牦牛奶中氨基酸含量的影响可知, 牦牛奶、凝固后牦牛奶和后熟后牦牛奶的氨基酸构成均比较完整, 含有常见的 18 种氨基酸, 其中包括 8 种必需氨基酸, 2 种半必需氨基酸, 8 种非必需氨基酸。发酵使牦牛奶中的总氨基酸含量显著增加($P<0.05$), 增幅为 64.26%。牦牛奶中的必需氨基酸含量经乳酸菌发酵后, 也显著增加($P<0.05$), 增幅为 57.52%。后熟后牦牛奶总氨基酸含量、必需氨基酸含量进一步增加, 但与发酵凝固后牦牛奶的总氨基酸含量、必需氨基酸含量差异不显著($P>0.05$); 可见发酵工序显著提升了牦牛奶的总氨基酸含量、必需氨基酸含量。牦牛奶、凝固后牦牛奶和后熟后牦牛奶中的必需氨基酸/总氨基酸(EAA/TAA)分别为 42.97、41.13 和 43.02, 必需氨基酸/非必需氨基酸(EAA/NEAA)分别为 75.33、69.86 和 75.50。据 FAO/WHO 报道^[21], 质量较好的蛋白质其 EAA/TAA 为 40 左右, EAA/NEAA 在 60 以上。可见, 发酵和后熟后的牦牛奶的氨基酸模式都符合 FAO/WHO 的理想模式。

此外, 天冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸和丙氨酸等鲜味氨基酸的含量也是评价蛋白质质量的一种方式^[26-27], 牦牛奶、凝固后牦牛奶和后熟后牦牛奶的鲜味氨基

表 2 发酵和后熟对牦牛奶中氨基酸含量的影响(%)

Table 2 Effect of fermentation and post-fermentation on content of amino acids of yak milk(%)

氨基酸	A	B	C
天冬氨酸Asp ^{#&}	0.22±0.05 ^a	0.32±0.03 ^b	0.32±0.01 ^b
谷氨酸Glu ^{#&}	0.55±0.04 ^a	0.87±0.02 ^b	0.90±0.03 ^b
丝氨酸Ser [#]	0.20±0.02 ^a	0.33±0.04 ^b	0.32±0.03 ^b
甘氨酸Gly ^{#&}	0.05±0.01 ^a	0.08±0.01 ^{ab}	0.08±0.02 ^b
精氨酸Arg ^{**}	0.11±0.03 ^a	0.14±0.02 ^a	0.15±0.01 ^a
苏氨酸Thr [*]	0.12±0.02 ^a	0.19±0.05 ^a	0.21±0.02 ^a
脯氨酸Pro [#]	0.10±0.03 ^a	0.34±0.06 ^b	0.37±0.03 ^b
丙氨酸Ala ^{#&}	0.09±0.01 ^a	0.14±0.01 ^b	0.15±0.01 ^b
缬氨酸Val [*]	0.15±0.03 ^a	0.25±0.04 ^b	0.26±0.03 ^b
甲硫氨酸Met [*]	0.04±0.01 ^a	0.07±0.01 ^a	0.08±0.02 ^a
半胱氨酸Cys [#]	0.01±0.00 ^a	0.02±0.01 ^a	0.02±0.01 ^a
异亮氨酸Ile [*]	0.13±0.02 ^a	0.23±0.04 ^b	0.24±0.02 ^b
亮氨酸Leu [*]	0.26±0.06 ^a	0.41±0.05 ^b	0.43±0.03 ^b
苯丙氨酸Phe ^{*&}	0.15±0.03 ^a	0.21±0.02 ^a	0.30±0.05 ^b
组氨酸His ^{**}	0.08±0.02 ^a	0.14±0.03 ^b	0.15±0.01 ^b
色氨酸Trp [*]	0.02±0.01 ^a	0.03±0.01 ^a	0.03±0.01 ^a
赖氨酸Lys [*]	0.27±0.05 ^a	0.41±0.04 ^b	0.45±0.03 ^b
酪氨酸Tyr ^{#&}	0.11±0.02 ^a	0.17±0.01 ^{ab}	0.20±0.03 ^b
氨基酸总量TAA	2.63±0.27 ^a	4.32±0.17 ^b	4.66±0.25 ^b
必需氨基酸EAA	1.13±0.11 ^a	1.78±0.16 ^b	2.00±0.17 ^b
鲜味氨基酸DAA	0.90±0.09 ^a	1.41±0.02 ^b	1.46±0.04 ^b
非必需氨基酸NEAA	1.50±0.16 ^a	2.54±0.03 ^b	2.65±0.08 ^b
EAA/TAA	42.97	41.13	43.02
DAA/TAA	34.35	32.64	31.28
EAA/NEAA	75.33	69.86	75.50

注: *表示必需氨基酸, **表示半必需氨基酸, #表示非必需氨基酸, &表示鲜味氨基酸; 同行不同字母表示差异显著, $P<0.05$, 表4同。

酸的含量分别为 0.90%±0.09%、1.41%±0.02% 和 1.46%±0.04%, 表明发酵和后熟均有利于牦牛奶鲜味氨基酸含量增加。

综上所述, 发酵和后熟并不能显著改变牦牛奶的氨基酸组成模式, 但发酵和后熟可显著提高牦牛奶的总氨基酸、必需氨基酸、鲜味氨基酸和非必需氨基酸含量($P<0.05$)。表明发酵和后熟均在一定程度上提升了牦牛奶的营养价值。

2.3 发酵和后熟对牦牛奶氨基酸营养价值的影响

牦牛奶、凝固后牦牛奶和后熟后牦牛奶中的必需氨基酸评分(AAS)和化学评分(CS)见表 3, 牦牛奶、发酵后牦牛奶和后熟后牦牛奶的氨基酸(苏氨酸、缬氨酸、甲硫氨酸、半胱氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、赖氨酸、色氨酸)得分分别为 58.41、36.78 和 42.91, 均高于 FAO/WHO 所推荐的 36, 除原料奶外均低于鸡蛋蛋白中必需氨基酸总得分 49。根据氨基酸评分和化学评分可知^[28-29], 牦牛奶、凝固后牦牛奶和后熟后牦牛奶中的第一限制氨基酸均为甲硫氨酸(AAS 评分分别为 0.32、0.51 和 0.56, CS 评分分别为 0.20、0.31 和 0.35); 第二限制氨基酸均为色氨酸(AAS 评分分别为 0.45、0.60 和 0.59, CS 评分分别为 0.27、0.35 和 0.35)。牦牛

表 3 牦牛奶的氨基酸评分
Table 3 Amino acid score of yak milk

氨基酸	FAO/WHO	鸡蛋	A			B			C		
			AA	AAS	CS	AA	AAS	CS	AA	AAS	CS
苏氨酸Thr	4	4.7	2.73	0.68	0.58	3.78	0.94	0.80	4.13	1.03	0.88
缬氨酸Val	5	6.6	3.41	0.68	0.52	4.97	0.99	0.75	5.12	1.02	0.78
甲硫氨酸Met+半胱氨酸Cys	3.5	5.7	1.14	0.32	0.20	1.79	0.51	0.31	1.97	0.56	0.35
异亮氨酸Ile	4	5.4	2.95	0.74	0.55	4.57	1.14	0.85	4.72	1.18	0.87
亮氨酸Leu	7	8.6	5.91	0.84	0.69	8.15	1.16	0.95	8.46	1.21	0.98
苯丙氨酸Phe+酪氨酸Tyr	6	9.3	5.91	0.98	0.64	7.55	1.26	0.81	9.84	1.64	1.06
赖氨酸Lys	5.5	7	35.91	6.53	5.13	5.37	0.98	0.77	8.07	1.47	1.15
色氨酸Trp	1	1.7	0.45	0.45	0.27	0.60	0.60	0.35	0.59	0.59	0.35
EAAAs	36	49	58.41	11.24	8.56	36.78	7.59	5.60	42.91	8.71	6.42
EAAI				61.16			65.36				73.59

注: 甲硫氨酸+半胱氨酸, 苯丙氨酸+酪氨酸中的加号为两种氨基酸的得分之和。

奶、凝固后牦牛奶和后熟后牦牛奶的 EAAI 分别为: 61.16、65.36 和 73.59, 表明发酵和后熟可显著提高牦牛奶的必需氨基酸指数, 提升牦牛奶的营养价值。

2.4 发酵和后熟对牦牛奶脂肪酸含量的影响

发酵和后熟对牦牛奶脂肪酸含量的影响见表 4, 牦牛奶、凝固后牦牛奶和后熟后牦牛奶中共检出 12 种脂肪酸, 其中饱和脂肪酸 5 种, 分别是肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸和二十二碳酸; 不饱和脂肪酸 7 种, 其中单不饱和脂肪酸 4 种, 分别是肉豆蔻油酸、棕榈油酸、油酸和 11-二十碳一烯酸; 多不饱和脂肪酸 3 种, 分别是亚油酸、 α -亚麻酸和二十碳二烯酸。经发酵和后熟后牦牛奶中的饱和和不饱和脂肪酸总含量呈下降趋势, 但发酵和后熟对牦牛奶饱和和不饱和脂肪酸的总含量影响不显著 ($P>0.05$)。

表 4 发酵和后熟对牦牛奶脂肪酸含量的影响(%)

Table 4 Effect of fermentation and post-fermentation on content of fatty acids of yak milk (%)

脂肪酸	A	B	C
饱和脂肪酸SFA	55.44±2.02 ^a	54.86±1.44 ^a	54.71±1.39 ^a
肉豆蔻酸C14:0	9.79±0.21 ^a	9.66±0.54 ^a	9.71±0.37 ^a
棕榈酸C16:0	31.76±1.1 ^a	31.59±0.59 ^a	31.72±1.28 ^a
硬脂酸C18:0	13.36±0.79 ^a	13.13±0.38 ^a	12.89±0.37 ^a
花生酸C20:0	0.28±0.05 ^a	0.27±0.03 ^a	0.24±0.02 ^a
二十二碳酸C22:0	0.25±0.06 ^b	0.21±0.02 ^b	0.14±0.03 ^a
不饱和脂肪酸UFA	23.25±1.46 ^a	22.86±0.58 ^a	21.91±1.21 ^a
单不饱和脂肪酸MUFA	20.83±1.29 ^a	20.60±0.50 ^a	19.81±1.05 ^a
肉豆蔻油酸C14:1,n-3	1.32±0.16 ^a	1.30±0.02 ^a	1.25±0.09 ^a
棕榈油酸C16:1,n-7	1.46±0.11 ^a	1.39±0.02 ^a	1.29±0.15 ^a
油酸C18:1,n-9	16.82±1.28 ^a	16.76±0.3 ^a	16.22±0.87 ^a
11-二十碳一烯酸C20:1,n-11	1.24±0.10 ^a	1.16±0.13 ^a	1.05±0.06 ^a
多不饱和脂肪酸PUFA	2.41±0.18 ^a	2.26±0.08 ^a	2.10±0.16 ^a
亚油酸C18:2,n-6	1.23±0.08 ^a	1.19±0.02 ^a	1.14±0.10 ^a
α -亚麻酸C18:3,n-3	0.77±0.07 ^b	0.68±0.05 ^{ab}	0.66±0.01 ^a
二十碳二烯酸C20:2,n-3	0.41±0.04 ^a	0.39±0.01 ^a	0.30±0.07 ^a
MUFA/SFA	0.38	0.38	0.36
PUFA/SFA	0.04	0.04	0.04
n-6/n-3	1.05	1.11	1.19
总计	78.69±3.47 ^a	77.72±2.02 ^a	76.62±1.09 ^a

其中二十二碳酸和 α -亚麻酸的含量经后熟后均显著下降 ($P<0.05$), 降幅分别为 44.00% 和 14.29%, 多不饱和脂肪酸含量的下降, 在一定程度上降低了牦牛奶的营养价值; 但是经过发酵和后熟牦牛奶中的多不饱和脂肪酸含量虽呈下降趋势但是差异不显著 ($P>0.05$), 表明发酵和后熟并没有显著降低牦牛奶的营养价值。

牦牛奶、凝固后牦牛奶和后熟后牦牛奶中 MUFA/SFA(单不饱和脂肪酸/饱和脂肪酸) 分别为 0.38、0.38 和 0.36; PUFA/SFA(多不饱和脂肪酸/饱和脂肪酸) 分别 0.04、0.04 和 0.04; n-6/n-3PUFA 比值分别为 1.05、1.11 和 1.19, 远低于 HMSO(UK Department of Health) 和我国推荐的人类食品中 n-6/n-3PUFA 比值最大安全上限 4.0^[30]。从脂肪酸组成来看, 牦牛奶经发酵和后熟后未发生显著变化, 仍具有较高的营养价值。

2.5 发酵和后熟对牦牛奶风味物质的影响

由表 5 和图 1 发酵和后熟对牦牛奶风味物质的影响可知, 通过气相色谱-质谱联用仪分析, 从牦牛奶、发酵后牦牛奶和后熟后牦牛奶中分别鉴定出 29、14 和 26 种挥发性物质。

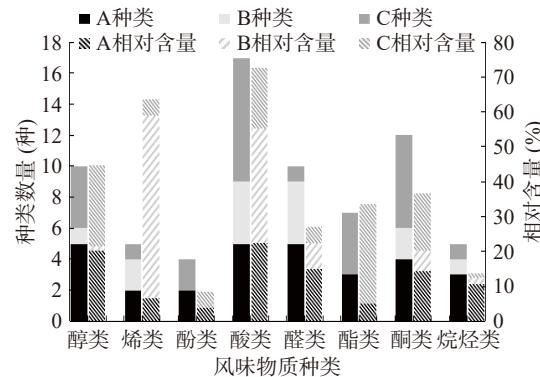


图 1 牦牛奶中风味物质种类和相对含量的统计分析
Fig.1 Statistical analysis of volatile substances variety and relative content of yak milk

发酵后牦牛奶中的风味物质与牦牛奶相比从

表 5 发酵和后熟对牦牛奶风味物质的影响(%)

Table 5 Effect of fermentation and post-fermentation on content of volatile substances of yak milk (%)

种类	保留时间(min)	物质名称	相对分子质量	分子式	相对含量		
					A	B	C
醇类	2.11	1-戊醇	88.15	C ₅ H ₁₂ O	1.01±0.04	—	—
	12.61	2-呋喃甲醇	98.10	C ₅ H ₆ O ₂	—	—	17.90±0.30
	13.39	3-呋喃甲醇	98.10	C ₅ H ₆ O ₂	14.41±0.46	—	—
	40.03	氧代安息香酸甲醇	168.12	C ₈ H ₈ O ₄	—	—	3.23±0.11
	43.01	1-(2-呋喃基)-1,2-乙二醇	128.13	C ₆ H ₈ O ₃	—	—	1.12±0.09
	44.81	十五醇	228.41	C ₁₅ H ₃₂ O	1.38±0.15	—	—
	44.83	3, 7, 11-三甲基十二醇	228.00	C ₁₅ H ₃₂ O	1.76±0.11	1.12±0.09	1.03±0.07
烯类	46.77	9-十八碳烯1-醇	268.49	C ₁₈ H ₃₆ O	1.79±0.02	—	—
	48.56	3, 7, 11, 15-四甲基-2-十六烯	280.43	C ₂₀ H ₄₀	5.58±0.16	1.58±0.13	—
	48.91	新植二烯	278.52	C ₂₀ H ₃₈	1.13±0.08	—	—
	57.30	角鲨烯	410.72	C ₃₀ H ₅₀	—	50.59±1.28	4.80±0.13
酚类	17.75	异麦芽酚	126.00	C ₆ H ₆ O ₃	0.91±0.07	—	1.65±0.09
	31.30	麦芽酚	126.11	C ₆ H ₆ O ₃	2.94±0.08	—	3.05±0.09
	24.92	庚酸	130.18	C ₇ H ₁₄ O ₂	—	—	1.13±0.08
	25.19	辛酸	144.21	C ₈ H ₁₆ O ₂	4.60±0.25	6.94±0.08	—
酸类	33.84	5-氧化-2-四氢呋喃羧酸	130.10	C ₅ H ₆ O ₄	—	—	1.28±0.08
	38.00	十一酸	186.29	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	9.04±0.09	10.85±0.75	1.19±0.03
	39.97	苯甲酸	122.12	C ₇ H ₆ O ₂	—	12.94±0.53	—
	43.71	5-氧化四氢呋喃-2-羧酸	130.10	C ₅ H ₆ O ₄	—	—	1.60±0.07
	44.25	十三酸	214.34	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	—	2.16±0.07	—
	44.26	十四酸	228.37	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	5.78±0.05	—	0.42±0.06
	47.23	十六酸	256.42	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1.90±0.05	—	0.58±0.03
	49.24	十七酸	270.45	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1.20±0.12	—	—
	49.48	十八酸	284.48	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	—	—	0.39±0.04
	53.18	9, 10-十八碳二烯酸	280.45	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	—	—	10.58±0.84
醛类	26.18	壬醛	142.00	C ₉ H ₁₆ O	3.39±0.12	1.48±0.08	—
	33.47	十二醛	184.32	C ₁₂ H ₂₄ O	1.36±0.19	2.20±0.16	—
	38.50	2, 6-十二碳二烯醛	180.29	C ₁₂ H ₂₀ O	—	0.99±0.10	—
	41.62	2-十四碳烯醛	210.36	C ₁₄ H ₂₆ O	—	2.63±0.20	—
	41.64	2, 4-癸二烯醛	152.23	C ₁₀ H ₁₆ O	2.78±0.07	—	—
	43.62	5-羟基甲基糠醛	126.11	C ₆ H ₆ O ₃	7.37±0.18	—	4.71±0.12
	48.08	二十醛	296.53	C ₂₀ H ₄₀ O	1.01±0.07	—	—
酯类	25.90	1, 2-丙二醇-2-甲酸酯	146.10	C ₆ H ₁₀ O ₄	—	—	22.22±1.38
	30.10	3-糠酸甲酯	126.11	C ₆ H ₆ O ₃	1.28±0.17	—	0.97±0.13
	36.26	2-乙基-丁酸-2-甲基丙酯	172.21	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	3.24±0.14	—	1.98±0.14
	44.39	8-氧化-辛酸甲酯	172.24	C ₉ H ₁₆ O ₃	—	—	3.12±0.12
	51.30	棕榈酸异丙酯	298.50	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0.64±0.09	—	—
	0.45	乙偶姻	88.11	C ₄ H ₈ O ₂	—	3.93±0.04	—
	22.98	5-乙酰基二氢-2(3H)-呋喃酮	128.13	C ₆ H ₈ O ₃	—	—	1.00±0.05
酮类	28.50	2, 5-二甲基呋喃-3, 4(2H, 5H)-二酮	128.13	C ₆ H ₈ O ₃	—	—	0.26±0.03
	32.48	5-甲基-噁唑二酮	126.11	C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	4.35±0.13	—	—
	35.21	2, 3-二氢-3, 5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	144.13	C ₆ H ₈ O ₄	4.57±0.19	—	13.32±0.65
	36.86	3, 5-二羟基-2-甲基-4H-吡喃-4-酮	142.11	C ₆ H ₆ O ₄	—	—	0.44±0.06
	39.17	2-十二酮	184.32	C ₁₂ H ₂₄ O	—	—	0.33±0.06
	45.73	2, 6-二(1, 1-二甲基乙基)-4-羟基-4-甲基-2, 5-环己二烯-1-酮	208.35	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	1.78±0.14	1.90±0.02	—
	46.90	四氢-6-辛基-2H-吡喃-2-酮	212.33	C ₁₃ H ₂₄ O ₂	3.75±0.09	—	—
烷烃类	43.19	十五烷	212.41	C ₁₅ H ₃₂	2.70±0.21	1.93±0.04	—
	45.19	十七烷	240.47	C ₁₇ H ₃₆	1.64±0.03	—	—
	46.70	十八烷	254.50	C ₁₈ H ₃₈	6.35±0.05	—	1.01±0.06

注: “—”表示未检出。

29 种减少为 14 种, 其中醇类、酚类、醛类、酯类、酮类和烷烃类物质的种类和相对含量均大幅下降; 烯类

物质的相对含量大幅增加; 酸类物质的种类减少, 但相对含量大幅增加。这是因为发酵过程是在(43±1)℃

条件下进行的, 在此过程中醇类、酚类、醛类、酯类和酮类等物质会挥发一部分, 同时这些物质会在乳酸菌作用下发生氧化还原等反应形成化学性质更稳定的酸类等物质, 导致这些化学性质活泼的物质种类和含量减少。

后熟后的牦牛奶中的风味物质与凝固后牦牛奶相比大幅增加, 从 14 种增加到 26 种, 其中醇类、酮类物质种类和相对含量均大幅增加; 烯类物质种类减少, 相对含量大幅减少; 酚类、酯类物质从无到有; 酸类物质种类增加, 相对含量大幅减少; 醛类物质的种类和相对含量均大幅减少; 烷烃类物质相对含量大幅减少。后熟过程中醇类、醛类、酮类等物质会与酸类物质通过酯化反应形成酯类物质; 短链的酸类等物质通过加成反应形成长链的酸类等物质; 同时由于温度较低, 这些酯类、酸类等风味物质会留在牦牛酸奶中, 使牦牛酸奶呈现特殊的风味。

后熟后牦牛奶的风味物质从牦牛奶中的 29 种减少为 26 种, 其中醇类物质种类减少, 但相对含量增加; 烯类、醛类和烷烃类物质的种类和相对含量均减少; 酚类物质的相对含量增加; 酸类物质的种类增加, 但相对含量减少; 酯类物质的种类增加, 相对含量也大幅增加; 酮类物质的种类和相对含量均增加。这主要是通过发酵和后熟过程, 改变了牦牛奶原来的风味物质组成, 形成了牦牛酸奶的特殊风味物质。

综合来看, 发酵减少了牦牛奶中的风味物质种类, 后熟增加了牦牛奶中风味物质种类。由于在发酵过程中温度较高, 使得牦牛奶中原有一些风味物质挥发、降解或转化成其他物质, 导致了发酵后牦牛奶中的风味物质种类减少; 而后熟是牦牛奶凝固后在 4 ℃ 冷藏 24 h, 在后熟过程中由于低温延缓了乳酸菌对牦牛奶的发酵, 促进了酯化反应的发生, 同时低温减少了风味物质的挥发, 有利于牦牛酸奶风味的形成和保存^[13,31]。

3 结论

发酵降低了牦牛奶中的乳糖含量, 增加了牦牛奶中总氨基酸、必需氨基酸、非必需氨基酸和风味氨基酸含量, 减少了醇类、醛类和酯类物质的种类和相对含量, 但对脂肪酸含量的影响不显著。后熟后的牦牛奶与发酵后的牦牛奶相比, 乳糖、氨基酸、脂肪酸含量变化不显著, 但与发酵后的牦牛奶相比后熟使牦牛奶中的醇类、酚类、酯类、酮类物质的种类和相对含量大幅增加。综合来看, 发酵促进了牦牛奶营养价值的提升, 后熟促进了牦牛奶风味物质的积累, 发酵和后熟对牦牛奶营养和品质提升有积极意义。

参考文献

- [1] 李升升, 余群力. 年龄对牦牛平滑肌胶原蛋白含量和质构特性的影响[J]. *农业工程学报*, 2019, 35(13): 306–311. [LI S S, YU Q L. Effect of age on collagen content and texture characteristics of yak smooth muscle[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, 35(13): 306–311.]

- [2] 曹兵海. 2015 年肉牛牦牛产业发展趋势与政策建议[J]. *中国牛业科学*, 2015, 41(1): 1–5. [CAO B H. Development trend of cattle yak industry and policy recommendations in 2015[J]. *China Cattle Science*, 2015, 41(1): 1–5.]
- [3] 丁武蓉. 青藏高原传统发酵牦牛奶中乳酸菌多样性及其益生功能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2014: 21–35. [DING W R. Biodiversity and probiotic properties of lactic acid bacteria from spontaneously fermented yak milk in the Qinghai-Tibetan Plateau[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2014: 21–35.]
- [4] 陈明, 柯文灿, 张娟, 等. 青藏高原牦牛酸奶中具抗氧化活性乳酸菌的内外益生特性[J]. *食品科学*, 2017, 38(23): 178–183. [CHEN M, KE W C, ZHANG J, et al. Probiotic properties *in vitro* and *in vivo* of antioxidative lactic acid bacteria from yak yogurt in Tibetan Plateau[J]. *Food Science*, 2017, 38(23): 178–183.]
- [5] HASSAN A N, FRANK J F, SCHMIDT K A, et al. Textural properties of yogurt made with encapsulated nonropy lactic cultures[J]. *Journal of Dairy Science*, 1996(79): 2098–2103.
- [6] 李升升, 斯义超. 基于标准化法评估的牦牛酸奶加工工艺[J]. *食品与生物技术学报*, 2018, 37(3): 297–302. [LI S S, JIN Y C. Study on the producing technology of yak yogurt based on standardization analysis[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2018, 37(3): 297–302.]
- [7] SALVADOR A, FISZMAN S M. Textural and sensory characteristics of whole and skimmed flavored set-type yogurt during long storage[J]. *Journal of Dairy Science*, 2004, 87(12): 4033–4041.
- [8] AVEN F A, SANCHEZ B, ADENIYI B A, et al. Evaluation of the functional potential of *Weissella* and *Lactobacillus* isolates obtained from nigerian traditional fermented foods and cow's intestine[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2011, 147(2): 97–104.
- [9] 陈娟, 李健, 唐俊妮, 等. 川西高原牧区传统发酵牦牛酸奶挥发性风味成分的分析[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(14): 59–62. [CHEN J, LI J, TANG J N, et al. Analysis of volatile components of traditional fermented yak yogurt in the Western Sichuan Plateau[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(14): 59–62.]
- [10] 杨超, 丁学智, 龙瑞军. 青藏高原地区牦牛鲜奶和酸奶营养价值及微生物组成[J]. *动物营养学报*, 2018, 30(4): 1262–1270. [YANG C, DING X Z, LONG R J. Nutritional value and microbial flora of yak fresh milk and kurut in Qinghai-Tibetan Plateau[J]. *Chinese Journal of Animal Nutrition*, 2018, 30(4): 1262–1270.]
- [11] 吴均, 赵晓娟, 陈佳昕, 等. 西藏、川西青藏高原牧区自然发酵牦牛酸奶优良乳酸菌的筛选及鉴定[J]. *食品科学*, 2013, 34(17): 150–155. [WU J, ZHAO X J, CHEN J X, et al. Isolation and identification of lactic acid bacteria from natural yak yogurt in Tibet Plateau Pastoral Areas of Tibet and Western Sichuan[J]. *Food Science*, 2013, 34(17): 150–155.]
- [12] 金素钰, 龚卫华, 杨明, 等. 家庭自制牦牛酸奶中脂肪酸组成的分析[J]. *西南民族大学学报(自然科学版)*, 2007(4): 794–796. [JIN S Y, GONG W H, YANG M, et al. Analysis of fatty acid composition of homemade yak yogurt[J]. *Journal of Southwest Minzu University (Natural Science Edition)*, 2007(4): 794–796.]
- [13] CHENG H. Volatile flavor compounds in yogurt: A

- review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2010, 50(10): 938–950.
- [14] 陈一萌, 李思宁, 唐善虎, 等. 不同稳定剂对凝固型牦牛酸奶在冷藏后熟过程中品质及风味的影响[J]. 食品工业科技, 2018, 39(4): 188–196. [CHEN Y M, LI S N, TANG S H, et al. Effect of different stabilizers on the quality and flavors of set-style yak yoghurt during post-fermentation storage[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2018, 39(4): 188–196.]
- [15] 和占星, 王向东, 黄梅芬, 等. 中甸牦牛、迪庆黄牛和犏牛的乳的主要营养成分比较[J]. *食品与生物技术学报*, 2015, 34(12): 1294–1301. [HE Z X, WANG X D, HUANG M F, et al. Comparison of the major nutritional components of milk from Zhongdian Yak, Dqing Yellow Cattle and Cattle-Yak[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2015, 34(12): 1294–1301.]
- [16] 余群力, 韩玲, 蒋玉梅, 等. 白牦牛乳营养成分及风味物质分析[J]. *营养学报*, 2005, 27(4): 333–335. [YU Q L, HAN L, JIANG Y M, et al. Analysis of the nutritional components and flavorous substances of White Yak's milk[J]. *Acta Nutrimenta Sinica*, 2005, 27(4): 333–335.]
- [17] 孙君社, 王民敬, 郭力城, 等. 基于辩证营养学的营养与健康系统构建[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(6): 317–322. [SUN J S, WANG M J, GUO L C, et al. Construction of nutrition and health system based on dialectical nutrition[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(6): 317–322.]
- [18] 王民敬, 孙君社, 裴海生, 等. 基于四属性的现代农产品加工模式构建及评价[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(11): 1–7. [WANG M J, SUN J S, PEI H S, et al. Construction and evaluation of modern agricultural processing mode based on four attributes[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(11): 1–7.]
- [19] ZHANG Y, LI Y, WANG P J, et al. The factors influencing rennet-induced coagulation properties of yak milk: The importance of micellar calcium during gelation[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 111(5): 500–505.
- [20] GAO H, GUO H, ZHANG H, et al. Yak-milk-derived exosomes promote proliferation of intestinal epithelial cells in an hypoxic environment[J]. *Journal of Dairy Science*, 2019, 102(10): 985–996.
- [21] FAO/WHO. Energy and protein requirements[M]. Rome: FAO Nutrition Meeting Report Series, 1973: 40–73.
- [22] 中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所. 食物成分表(全国代表值)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1991: 30–82. [Institute of Nutrition and Food Hygiene, Chinese Academy of Preventive Medicine. Food composition table (National representative values)[M]. Beijing: People's Medical Publishing House (PMPH), 1991: 30–82.]
- [23] 徐怀德, 李升升, 李钰金. 洋葱酒、醋抗氧化能力比较及其香气物质分析[J]. *中国食品学报*, 2011, 11(5): 189–195. [XU H D, LI S S, LI Y J. Comparison of antioxidative capacity for onion wine and onion vinegar and analysis of aroma components[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2011, 11(5): 189–195.]
- [24] ZHANG H, XU J, WANG J, et al. A survey on chemical and microbiological composition of kurut, naturally fermented yak milk from Qinghai in China[J]. *Food Control*, 2008, 19(6): 578–586.
- [25] 李升升, 靳义超, 闫忠心. 后杀菌技术延长牦牛酸奶保质期技术研究[J]. 食品工业, 2017, 38(10): 14–17. [LI S S, JIN Y C, YAN Z X. Research on extending the shelf life of yak yogurt by post-sterilization[J]. *The Food Industry*, 2017, 38(10): 14–17.]
- [26] 李伟青, 王颉, 孙剑锋, 等. 海湾扇贝营养成分分析及评价[J]. *营养学报*, 2011, 33(6): 630–632. [LI W Q, WANG J, SUN J F, et al. The nutrients analysis and evaluation of *Argopectens irradians*[J]. *Acta Nutrimenta Sinica*, 2011, 33(6): 630–632.]
- [27] 谢文平, 朱新平, 陈昆慈, 等. 四种罗非鱼营养成分的比较[J]. *营养学报*, 2014, 36(4): 409–411. [XIE W P, ZHU X P, CHEN K C, et al. Comparison of nutritional composition in muscle of four Tilapias[J]. *Acta Nutrimenta Sinica*, 2014, 36(4): 409–411.]
- [28] 周虹, 罗玲, 郭灵安, 等. 烟叶样品中 18 种氨基酸的微波水解分析方法研究[J]. *西南农业学报*, 2014, 27(6): 2629–2634. [ZHOU H, LUO L, GUO L A, et al. Study on analysis method for 18 amino acids of tobacco samples[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2014, 27(6): 2629–2634.]
- [29] 潘斌. 湖北杂交水牛乳中脂肪酸和氨基酸成分分析及其营养价值评价[D]. 武汉: 华中农业大学, 2014: 25–40. [PAN B. Fatty acid and amino acid profile and nutritional evaluation of buffalo milk from Hubei[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2014: 25–40.]
- [30] 李升升, 余群力. 牦牛骨骼肌、平滑肌和心肌氨基酸和脂肪酸组成分析及营养评价[J]. *营养学报*, 2018, 40(2): 194–196. [LI S S, YU Q L. Amino acid and fatty acid compositions and nutritional quality of skeletal, smooth and cardiac muscles of yak[J]. *Acta Nutrimenta Sinica*, 2018, 40(2): 194–196.]
- [31] MESTRES M, BUSTO O, GUASCH J. Application of headspace solid-phase microextraction to the determination of sulphur compounds with low volatility in wines[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 945(2): 211–219.