

# 基于 HS-GC-IMS 技术分析乳品中挥发性风味化合物

任芳<sup>1</sup>, 张浩<sup>1</sup>, 刘天姝<sup>1</sup>, 李娟<sup>2</sup>, 谢建春<sup>2</sup>

(1. 山东海能科学仪器有限公司, 山东 德州 251500; 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 100048)

**摘要:** 采用顶空-气相色谱-离子迁移谱技术分析不同工艺的乳品中挥发性风味化合物, 样品包括2个巴氏杀菌乳、5个超高温瞬时灭菌乳和1个复原乳, 共计分析出29种挥发性风味物质, 包括醛类、酮类、醇类、酯类及其他类, 其中己酸甲酯、丁酸乙酯、乙酸异戊酯、乙酸乙酯、戊酸乙酯、1-戊醇、柠檬烯是巴氏杀菌乳的特征挥发性物质; 糠醛、苯甲醛、4-甲基-2-戊酮、2-辛酮、1-丁醇、醋酸异丙酯为复原乳的特征物质; 灭菌时产生的新挥发性化合物是超高温瞬时灭菌乳的特征风味物质。采用主成分分析可以区分不同类型或不同品牌乳品, 结果表明顶空-气相色谱-离子迁移谱技术可为区分判别不同乳品提供可行性。

**关键词:** 顶空-气相色谱-离子迁移谱; 乳品; 挥发性风味化合物; 主成分分析

## Analysis of Volatile Flavor Compounds Dairy Products by Headspace Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry

Ren Fang<sup>1</sup>, Zhang Hao<sup>1</sup>, Li Juan<sup>2</sup>, Xie Jianchun<sup>2</sup>, Liu Wenyu<sup>1\*</sup>

(1. Shandong Hanon Scientific Instruments Co., Ltd, Dezhou 251500, China; 2. Beijing Advanced Innovation Center for Food Nutrition and Human Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;)

**Abstract:** Headspace Gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) was used to analyze the volatile flavor compounds different dairy products, including two pasteurized milk, five ultra-high-temperature sterilized milk and one reconstituted milk. A total of 29 compounds were identified, mainly aldehydes, ketones, alcohols, esters, and others. Methyl hexanoate, ethyl butanoate, 3-methylbutyl acetate, ethyl acetate, ethyl pentanoate, 1-pentanol, and limonene constituted the characteristic peak region of pasteurized milk; furfural, benzaldehyde, methyl isobutyl ketone, 2-octanone, 1-butanol, and isopropyl acetate constituted the characteristic peak region of reconstituted milk; and new volatile compounds generated by sterilization constituted the characteristic peak region of ultra-high-temperature sterilized milk. By means of principal

component analysis (PCA), the different types of dairy products were clearly classified. This study indicates the usefulness of GC-IMS to discriminate different dairy products.

**Keywords:** Headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry; dairy products; volatile flavor compounds; PCA;

随着人们生活水平的提高,乳制品消费量逐年增加,目前,关于乳制品质量的评价,除营养成分外,风味品质也是重要的影响因素<sup>[1]</sup>。传统方法分析乳品挥发性风味物质通常需要从复杂的基质中分离并富集挥发性风味成分<sup>[2]</sup>,如采用固相微萃取<sup>[3]</sup>、同时蒸馏萃取<sup>[4]</sup>和溶剂辅助风味蒸发<sup>[5]</sup>等常见的前处理方式。固相微萃取法虽然无需溶剂,灵敏度高,被广泛应用于乳品中挥发性成分的提取,但其长时间加热会改变不稳定组分,灵敏度低<sup>[2]</sup>,且对沸点相对较高的化合物提取效率不佳<sup>[6]</sup>。同时蒸馏萃取法与固相微萃取法相比,选择性高、回收率高,但未减压时不稳定化合物会受热分解,易产生热效应<sup>[2]</sup>。溶剂辅助风味蒸发法可以解决固相微萃取法无法有效萃取样中的痕量挥发性成分的问题,且避免了同时蒸馏萃取法过程中热敏性挥发性成分的损失<sup>[7]</sup>,但相比固相微萃取法,对易挥发性成分的提取效率较低<sup>[6]</sup>。此外,这些复杂的前处理技术无法达到快速检测的目的。

气相色谱-离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)技术是近年出现的一种将气相色谱的高分离度与离子迁移谱的高灵敏度相结合的联用技术<sup>[8-11]</sup>,同时还可以获得风味化合物组成及样品品质判别信息。该技术无需样品前处理,极大简化了分析过程,可实现快速检测,且其灵敏度更高,检测限更低,已逐渐应用于食品分类与掺假鉴别、食品特征风味分析、食品加工过程监测和新产品开发等方面<sup>[12-13]</sup>。

本实验运用HS-GC-IMS分析市场上常见的几种乳品中挥发性风味化合物,包括2个巴氏杀菌乳、5个超高温瞬时灭菌乳、1个复原乳,并利用主成分分析(principal component analysis, PCA)考察分析结果在判别区分乳品中的应用性,研究结果可为乳制品风味品质评价提供参考。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料、试剂与amp;仪器

所有乳品均购于市场,编号信息见表1。

表1 乳品样品编号信息

序号	类型	样品编号
1	巴氏杀菌乳	A品牌-巴氏杀菌乳
2		B品牌-巴氏杀菌乳
3	超高温瞬时灭菌乳	A品牌超高温瞬时灭菌乳
4		B品牌超高温瞬时灭菌乳
5		C品牌超高温瞬时灭菌乳
6		D品牌超高温瞬时灭菌乳
7		E品牌超高温瞬时灭菌乳
8	复原乳	复原乳

注：A、B、C、D、E代表不同品牌乳品，平行分析2份样品。

C4~C9正构酮：2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮（均为分析纯） 国药集团化学试剂有限公司。

FlavourSpec®风味分析仪（配CTC、PAL、RSI自动顶空进样器） 德国G.A.S.公司；20mL顶空进样瓶 宁波哈迈仪器科技有限公司。

## 1.2 方法

### 1.2.1 顶空进样条件

分别移取待测样品各5mL，置于20mL顶空瓶中，拧紧瓶盖密封保存。采用自动顶空进样方式，进样体积500 $\mu$ L，孵育时间25min，孵育温度80 $^{\circ}$ C，进样针温度85 $^{\circ}$ C，孵化转速500 r/min。

### 1.2.2 GC-IMS条件

GC条件：FS-SE-54-CB-1型色谱柱（15 m $\times$ 0.53 mm，1  $\mu$ m）；柱温60 $^{\circ}$ C；分析时间30min；载气为N<sub>2</sub>（纯度 $\geq$ 99.999%）；载气流速程序：初始流速5 mL/min，保持2 min；8 min内线性升至15mL/min，10min内线性升至100mL/min，保持10min。

IMS条件： $\beta$ 射线，<sup>3</sup>H为放射源；漂移气为N<sub>2</sub>（纯度 $\geq$ 99.999%）；漂移气流速150mL/min；漂移管温度45 $^{\circ}$ C；正离子化模式。

## 1.3 数据处理

通过仪器自带分析软件LAV（Laboratory Analytical Viewer）、定性软件GC $\times$ IMS Library Search（内置NIST2014、IMS数据库）进行化合物的鉴定。运用LAV中Reporter插件进行样

品GC-IMS谱图对比，用Gallery Plot插件进行GC-IMS指纹图谱的对比；通过插件Dynamic PCA和SPSS 20.0进行样品PCA分析。采用软件Excel对数据进行处理。化合物含量为归一化后的相对峰体积。

## 2 结果与分析

### 2.1 GC-IMS 分析结果

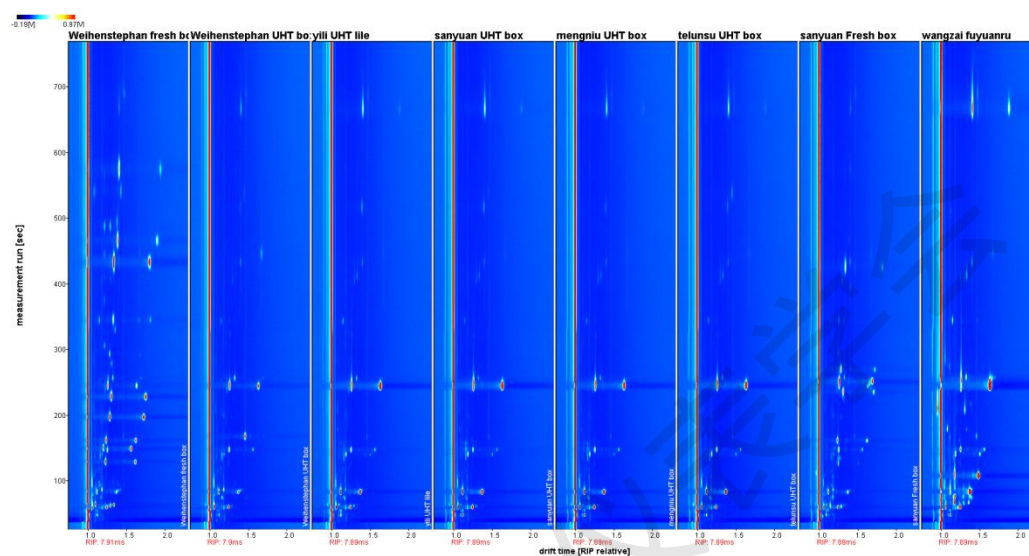


图1 不同乳品二维GC-IMS分析谱图

如图1所示，左侧红色竖线为反应离子峰（reaction ion peak, RIP）。RIP的迁移时间为7.89~7.91ms，RIP两侧的每个点代表一种化合物，点的颜色深浅及点的面积表示物质含量的多少，颜色越深、面积越大表示含量越高。图1中，白色点的挥发性风味化合物含量较低，而红色的点含量较高。

由图1对比可知，不同乳品含有不同的挥发性风味组成，超高温瞬时灭菌乳样品比巴氏杀菌乳、复原乳样品中的挥发性风味化合物均较少，且超高温瞬时灭菌乳之间风味化合物的组成差别不大；巴氏杀菌乳、复原乳样品之间挥发性风味化合物有较大差异。

### 2.2 挥发性风味化合物鉴定

使用正构酮C4~C9（2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮）的混标将保留时间标准化为保留指数，通过软件GC×IMS Library Search检索鉴定化合物，在乳品中共鉴定出29种化合物（表2），主要包括醛类、酮类、醇类、酯类及其他类。基于离子迁移谱原理，当物质含量较低时谱图中只出现单体，物质含量高时由于水合离子峰的数量有限，会同时出现单体和二聚体，单体与二聚体是同一种物质（二者保留指数一样，迁移时间不同），因而统计化合物数量时仅计算一次，含量则按照二者含量的加和计算。醛类、酮类、醇类、

酯类均为乳品中重要的挥发性风味物质。其中检出醛类5种，醛类含量较高的为B-巴氏杀菌乳、超高温瞬时灭菌乳样品。醛类主要来源于乳脂肪氧化反应，由于风味阈值比较低<sup>[14-15]</sup>，风味特征明显。醛类主要包括戊醛、己醛、糠醛、庚醛、苯甲醛（ $\geq 1\%$ ），己醛呈青草味<sup>[16]</sup>，在超高温瞬时灭菌乳样品中含量较高，为2.94%~6.65%；糠醛具有杏仁油味<sup>[1]</sup>，苯甲醛具有苦杏仁香味和焦味<sup>[2]</sup>，它们在复原乳样品中相对含量较高，分别为1.62%和1.18%。

乳品中共检出8种酮类物质，酮类含量较高的为超高温瞬时灭菌乳、复原乳样品，其主要来源于乳脂肪酸的 $\beta$ -氧化反应<sup>[2,17-18]</sup>。酮类主要包括2-丁酮、2-戊酮、4-甲基-2-戊酮、2-庚酮、2-壬酮（ $\geq 6\%$ ），其中2-丁酮、2-戊酮、2-庚酮、2-壬酮分别呈果香味、甜香味、奶油味和乳酪味<sup>[2,19-20]</sup>，这4种酮类物质在5个超高温瞬时灭菌乳样品中相对含量都较高，其相对含量范围分别为16.34%~27.47%、8.40%~15.98%、18.62%~31.97%和7.41%~12.08%。

检出醇类3种，醇类含量较高的为B-巴氏杀菌乳、复原乳样品，其一般来源于醛类物质的还原<sup>[21]</sup>。醇类主要包括2-甲基丙醇、1-丁醇、1-戊醇（ $\geq 1\%$ ），其中1-丁醇呈杂醇油味，在复原乳样品中含量较高，为3.00%；1-戊醇呈辣味，并伴有酒味<sup>[22]</sup>，在B-巴氏杀菌乳样品中相对含量最高，为2.41%。

乳品中共检出12种酯类物质，酯类含量较高的为巴氏杀菌乳。酯类常具有水果和清甜香气，其主要来源于乳脂肪酸和醇的酯化反应<sup>[23]</sup>。酯类主要包括乙酸乙酯、乙酸异丁酯、丁酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、戊酸乙酯、丙酸丁酯、丁酸丁酯、正己酸乙酯、丁酸戊酯（ $\geq 2\%$ ），其中丁酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸异丁酯、丁酸戊酯、乙酸异戊酯、正己酸乙酯在A-巴氏杀菌乳样品中相对含量较高（3.59%~23.70%）；丁酸丁酯、丙酸丁酯、乙酸丁酯、戊酸乙酯在B-巴氏杀菌乳样品中相对含量较高（7.42%~10.85%），这与张晓梅等<sup>[24]</sup>对巴氏灭菌全脂牛乳中酯类物质的检测结果基本一致。

乳品中共检出其他类化合物检出1种，为柠檬烯，在巴氏杀菌乳样品中相对含量较高，尤其在A-巴氏杀菌乳样品中相对含量最高，为2.31%。柠檬烯具有柠檬香味<sup>[25]</sup>，一般来源于牛喂养饲料，并经牛的瘤胃迁移至乳中<sup>[26]</sup>。

表2 不同乳制品GC-IMS指纹图谱

序号	挥发性物质	保留	保留	迁移时间	相对含量/%			
		指数	时间/s		/ms	A-巴氏杀菌乳	A-巴氏杀菌乳	A~E-超高温瞬时灭菌乳
醛类								
1	戊醛二聚体 pentanal	686	87	1.424 8	0.12±0.04a	0.10±0.01a	0.05±0.01a~0.40±0.05a	0.05±0.01a

2	戊醛 pentanal	687	88	1.184 0	1.23±0.16a	1.62±0.03a	0.60±0.01a~3.54±0.36a	0.55±0.02a
3	己醛二聚体 hexanal	796	147	1.564 9	—	—	—	—
4	己醛 hexanal	797	148	1.255 9	1.69±0.09a	4.89±0.07a	2.94±0.62a~6.65±0.67a	2.00±0.13a
5	糠醛二聚体 furfural	835	179	1.335 3	0.04±0.01c	0.11±0.01b	0.08±0.01bc~0.13±0.01bc	0.22±0.03a
6	糠醛 furfural	836	180	1.083 7	0.25±0.02c	0.39±0.01bc	0.54±0.02b~0.78±0.06b	1.40±0.11a
7	庚醛二聚体 heptanal	906	258	1.697 0	—	—	—	—
8	庚醛 heptanal	907	259	1.326 4	0.75±0.02a	1.07±0.01a	0.84±0.06a~3.29±0.11a	1.00±0.01a
9	苯甲醛 benzaldehyde	963	346	1.150 5	0.82±0.01a	0.42±0.01a	0.72±0.04a~1.46±0.06a	1.18±0.11a
	合计				4.90±0.35	8.60±0.15	5.77±0.77~16.25±1.32	6.40±0.42
	酮类							
10	丙酮 acetone	497	49	1.124 4	0.71±0.01a	0.64±0.05a	1.89±0.17a~4.41±0.10a	1.71±0.09a
11	2-丁酮二聚体 ethyl methyl ketone	599	60	1.248 8	4.38±0.12b	7.44±0.59ab	9.35±0.14a~14.39±0.31a	6.59±0.01b
12	2-丁酮 ethyl methyl ketone	600	61	1.060 7	3.17±0.02b	6.96±0.28ab	6.99±0.25a~13.08±0.15a	2.63±0.07b
13	2-戊酮 2-pentanone	675	83	1.122 7	—	—	—	—
14	2-戊酮二聚体 2-pentanone	676	84	1.371 8	1.35±0.04c	2.86±0.19bc	8.40±0.45a~15.98±0.06a	9.86±0.23ab
15	4-甲基-2-戊酮二聚体 methyl isobutyl ketone	731	107	1.486 2	0.16±0.03b	0.38±0.12b	0.30±0.01b~0.50±0.06b	12.03±0.24a
16	4-甲基-2-戊酮 methyl isobutyl ketone	733	109	1.179 0	0.28±0.02c	0.85±0.14b	0.55±0.06b~0.99±0.15b	4.63±0.01a
17	2-己酮二聚体 butyl methyl ketone	786	140	1.507 2	0.06±0.01b	0.16±0.02b	0.24±0.06ab~0.77±0.01ab	0.84±0.01a
18	2-己酮 butyl methyl ketone	787	141	1.190 7	0.32±0.02b	0.65±0.03ab	1.29±0.01a~2.66±0.03a	1.57±0.02ab
19	2-庚酮二聚体 2-heptanone	897	246	1.632 8	2.29±0.07b	4.02±0.13b	18.62±0.32a~31.97±0.13a	24.84±0.36a
20	2-庚酮 2-heptanone	898	247	1.260 7	—	—	—	—
21	2-辛酮 2-octanone	997	413	1.335 3	0.35±0.01c	1.05±0.05a	0.50±0.06b~0.73±0.04b	0.57±0.01bc
22	2-壬酮二聚体 2-nonanone	1 087	668	1.881 4	0.30±0.01c	0.63±0.01c	1.00±0.07b~1.43±0.06b	4.07±0.01a
23	2-壬酮 2-nonanone	1 088	669	1.406 0	1.45±0.01c	2.44±0.10bc	6.41±0.10ab~10.65±0.39ab	11.71±0.14a

	合计				14.82±0.37	36.85±1.71	55.54±1.70~97.56±1.49	81.05±1.20
	醇类							
24	2-甲基丙醇二聚体 2-methylpropanol	626	67	1.362 6	0.08±0.01b	0.06±0.01b	0.05±0.01b~0.08±0.02b	0.81±0.10a
25	2-甲基丙醇 2-methylpropanol	628	68	1.170 6	0.10±0.01b	0.26±0.01b	0.28±0.01b~0.39±0.07b	3.24±0.21a
26	1-丁醇二聚体 1-butanol	655	76	1.377 3	0.03±0.01b	0.07±0.01b	0.07±0.01b~0.11±0.01b	0.75±0.24a
27	1-丁醇 1-butanol	658	79	1.180 6	0.28±0.01c	1.20±0.06b	0.44±0.01c~0.61±0.09c	2.25±0.17a
28	1-戊醇 1-pentanol	767	128	1.252 7	0.49±0.01b	2.41±0.09a	0.23±0.05bc~0.53±0.04bc	0.14±0.03c
	合计				0.98±0.05	4.00±0.18	1.07±0.09~1.72±0.23	7.19±0.75
	酯类							
29	乙酸乙酯二聚体 ethyl acetate	615	64	1.340 1	2.35±0.01a	0.39±0.07b	0.16±0.01b~0.32±0.05b	0.35±0.08b
30	乙酸乙酯 ethyl acetate	616	65	1.098 5	2.33±0.02a	1.12±0.08b	0.40±0.02bc~1.25±0.04bc	0.16±0.02c
31	酯酸异丙酯 isopropyl acetate	651	75	1.161 7	0.12±0.01a	0.18±0.01a	0.32±0.01a~1.21±0.01a	0.62±0.05a
32	乙酸异丁酯 isobutyl acetate	769	129	1.231 9	4.01±0.01a	1.05±0.01b	0.29±0.03c~0.62±0.08c	0.16±0.02c
33	乙酸异丁酯二聚体 isobutyl acetate	770	130	1.617 3	3.03±0.01a	0.16±0.02b	0.17±0.01b~0.24±0.01b	0.05±0.01c
34	丁酸乙酯二聚体 ethyl butanoate	800	150	1.564 2	—	—	—	—
35	丁酸乙酯 ethyl butanoate	801	151	1.207 9	3.59±0.02a	0.87±0.03b	0.80±0.05b~0.99±0.01b	0.54±0.06c
36	乙酸丁酯二聚体 butyl acetate	815	161	1.623 4	2.98±0.01a	2.97±0.03a	0.17±0.01b~0.34±0.03b	0.08±0.02b
37	乙酸丁酯 butyl acetate	817	164	1.237 5	4.06±0.02b	6.92±0.11a	0.33±0.01c~0.80±0.06c	0.27±0.01c
38	乙酸异戊酯 3-methylbutyl acetate	883	228	1.304 4	6.09±0.03a	4.45±0.01b	0.21±0.0c~0.58±0.01c	0.28±0.02c
39	乙酸异戊酯二聚体 3-methylbutyl acetate	884	229	1.752 0	6.93±0.03a	0.27±0.02bc	0.20±0.01b~0.36±0.01b	0.10±0.01c
40	戊酸乙酯二聚体 ethyl pentanoate	903	253	1.685 6	0.15±0.01c	10.85±0.09a	0.33±0.01b~0.58±0.08b	0.27±0.01bc
41	戊酸乙酯 ethyl pentanoate	904	255	1.262 7	—	—	—	—
42	丙酸丁酯二聚体 butyl propionate	915	269	1.725 7	0.12±0.01b	2.26±0.06a	0.22±0.01b~0.39±0.06b	0.13±0.04b
43	丙酸丁酯 butyl propionate	916	271	1.284 6	0.24±0.01c	7.32±0.03a	0.44±0.06b~0.56±0.13b	0.39±0.12bc
44	己酸甲酯 methyl hexanoate	933	295	1.287 5	1.08±0.01a	0.21±0.01b	0.18±0.03bc~0.33±0.01bc	0.08±0.01c

45	丁酸丁酯 butyl butanoate	1 001	425	1.340 6	6.23±0.06b	6.95±0.09a	0.42±0.05c~0.79±0.23c	0.37±0.01c
46	丁酸丁酯二聚体 butyl butanoate	1 002	426	1.827 4	0.25±0.01b	0.47±0.04a	0.07±0.02c~0.13±0.01c	0.03±0.01c
47	正己酸乙酯二聚体 ethyl hexanoate	1 005	434	1.803 2	11.13±0.08a	1.13±0.06b	0.45±0.10bc~0.99±0.01bc	0.21±0.04c
48	正己酸乙酯 ethyl hexanoate	1 006	435	1.337 0	12.57±0.02a	9.19±0.09b	0.78±0.06c~1.62±0.28c	0.54±0.04c
49	丁酸戊酯 pentyl butanoate	1 059	576	1.408 7	8.07±0.07a	1.31±0.05b	0.71±0.03ab~1.32±0.10ab	0.30±0.03c
50	丁酸戊酯二聚体 pentyl butanoate	1 060	577	1.943 9	1.66±0.01a	0.44±0.01bc	0.35±0.03b~0.68±0.10b	0.17±0.01c
	合计				76.99±0.46	58.51±0.92	7.00±0.56~14.10±1.32	5.10±0.62
	其他							
51	柠檬烯 limonene	1 028	488	1.218 2	1.14±0.04a	0.39±0.01b	0.24±0.03bc~0.49±0.01bc	0.13±0.01c
32	柠檬烯二聚体 limonene	1 029	489	1.293 6	1.17±0.03a	0.40±0.01b	0.31±0.07b~0.48±0.02b	0.13±0.01c
	合计				2.31±0.07	0.79±0.02	0.55±0.97~0.97±0.19	0.26±0.02

### 2.3 GC-IMS 指纹图谱分析

为进一步比较不同乳品之间挥发性风味化合物的差异，选取GC-IMS二维图谱中所有信号峰，软件处理得到指纹图谱，以识别不同乳品的特征峰区域<sup>[12,27]</sup>。如图2所示，图中每个点代表一种物质，点的颜色及深浅表示含量的高低。不同乳品检出的挥发性风味化合物种类和含量不同，各自有其特征信号峰，同时也有共同挥发性物质<sup>[12,28]</sup>。a区为A-巴氏杀菌乳的特征峰区域，包括己酸甲酯、丁酸乙酯、乙酸异戊酯、乙酸乙酯、柠檬烯。b区为B-巴氏杀菌乳的特征峰区域，包括戊酸乙酯、1-戊醇。c区为复原乳的特征峰区域，包括糠醛、苯甲醛、4-甲基-2-戊酮、2-辛酮、1-丁醇、醋酸异丙酯。d区为超高温瞬时灭菌乳的特征峰区域，是乳品超高温灭菌过程<sup>[16]</sup>产生的一些新挥发性化合物，这些化合物尚未鉴定出。e区、f区、g区为巴氏杀菌乳、复原乳、超高温瞬时灭菌乳两两交互的共同物质，包括正己酸乙酯、乙酸丁酯、戊醛、庚醛、丙酮、2-庚酮、2-己酮。h区为巴氏杀菌乳、复原乳、超高温瞬时灭菌乳的共同物质，包括己醛、2-丁酮、2-戊酮，这些共同化合物大多为醛、酮类化合物。



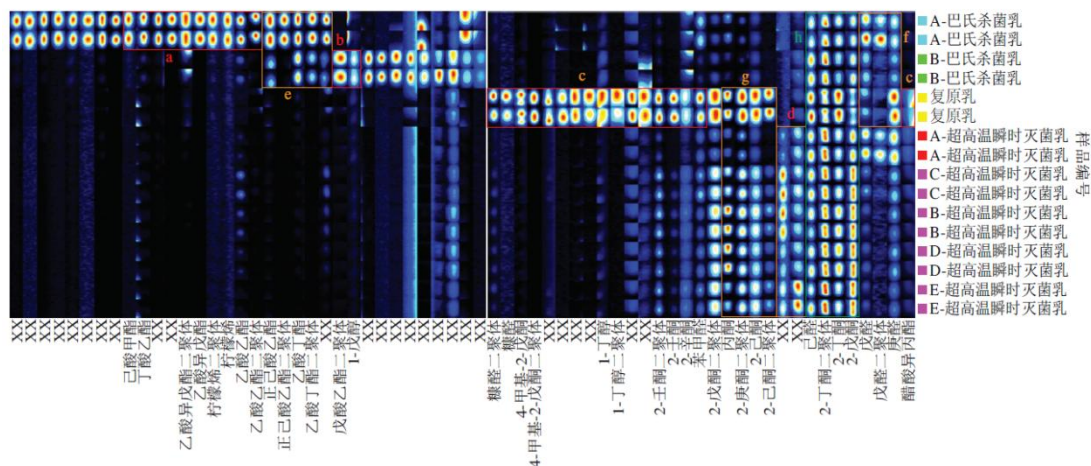


图2 不同乳制品GC-IMS指纹图谱

## 2.4 动态主成分分析

仪器软件自带的Dynamic PCA处理可更直观地判别区分不同乳品。如图3所示，PC1贡献率为48%，PC2贡献率为28%，PC1和PC2的累计贡献率为76%<sup>[29]</sup>。采用SPSS软件处理结果类似，PC1和PC2的累计贡献率为87.22%，表明结果有效。由图3可明显看出，2个巴氏杀菌乳（A-巴氏杀菌乳和B-巴氏杀菌乳）距离最远，表明它们之间风味存在较大差异，这是因为巴氏杀菌属于较温和的处理方式，其杀菌过程中原料乳的风味物质损失很小，产生的醛、酮类等热加工风味物质含低，从而使巴氏杀菌乳风味体现出不同乳源、处理工艺条件造成的差异。而5个超高温瞬时灭菌乳的距离很近，几乎聚在一起，这可能是因为超高温灭菌过程中，乳制品中脂类物质氧化降解，产生了大量相似的醛、酮类等物质，造成它们之间的风味差别不大。3种不同类型乳制品（巴氏杀菌乳、超高温瞬时灭菌乳、复原乳）在图中分布较远，主要体现了不同加工工艺对乳制品风味品质产生的影响<sup>[30]</sup>。复原乳由奶粉复原而成，原料组成差别大，加热温度更高，所以与巴氏杀菌乳、超高温瞬时灭菌乳的分布距离均更远。以上表明，HS-GC-IMS分析结果能较好地判别和区分不同类型（巴氏杀菌乳、超高温瞬时灭菌乳、复原乳）或不同品牌的乳制品。

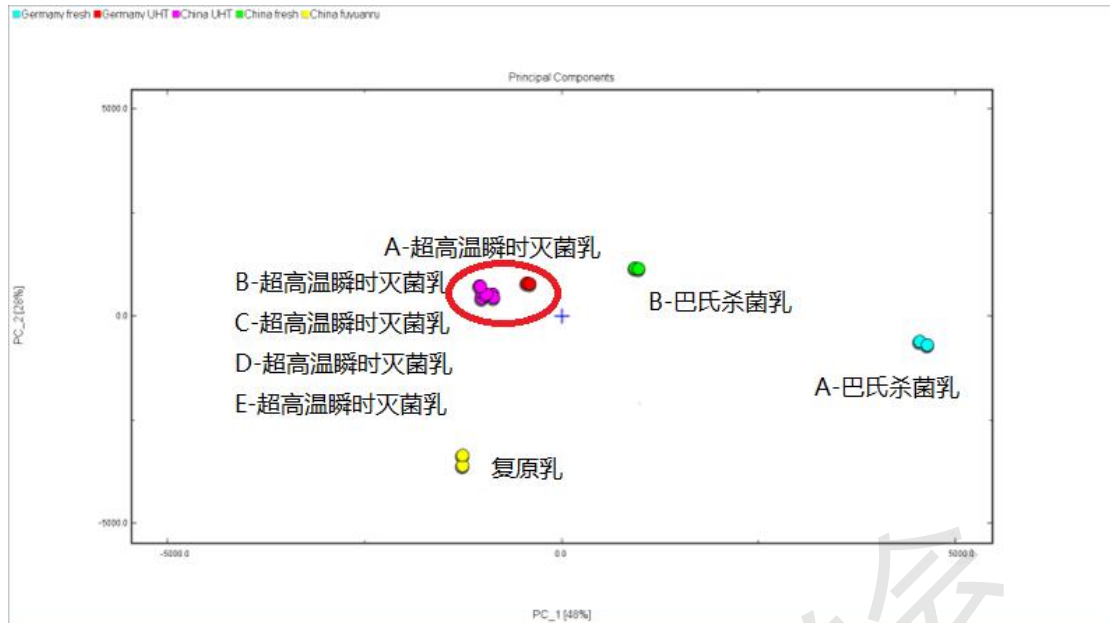


图3 不同乳制品PCA结果

### 3 结论

采用HS-GC-IMS技术分析2个巴氏杀菌乳、5个超高温瞬时灭菌乳和1个复原乳的挥发性风味化合物，共鉴定出29种化合物，包括醛类、酮类、醇类、酯类及其他类。通过GC-IMS指纹图谱可以明确分析不同乳品中的特征挥发性物质。利用动态主成分分析处理，不同类型或不同品牌乳制品得到较好区分。HS-GC-IMS技术具有简单、快速、无损等特点，可为乳品挥发性风味成分分析及不同产品的判别提供科学的数据支撑。

#### 参考文献:

- [1] 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): 21-27.
- [2] CHENG H F. Volatile flavor compounds in yogurt: A review[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2010, 50(10): 938-950.
- [3] 李婷, 田佳乐, 刘洋, 等. 基于固相微萃取-气相色谱-质谱与电子鼻技术分析发酵乳中的挥发性风味物质[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(10): 233-241.
- [4] 王伟君, 李延华, 张兰威, 等. SDE-GC-MS 法测定发酵乳中风味物质[J]. 食品科学, 2008, 29(6): 332-334.
- [5] LI N, ZHENG F, CHEN H, et al. Identification of volatile components in Chinese Sinkiang fermented camel milk using SAFE, SDE, and HS-SPME-GC/MS[J]. Food Chemistry, 2011,

129(3): 1 242-1 252.

[6] 蒋彰, 周志磊, 姬中伟, 等. 即墨黄酒煮糜工艺对挥发性物质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(5):86-91.

[7] 刘南南, 郑福平, 张玉玉, 等. SAFE-GC-MS分析酸牛奶挥发性成分[J]. 食品科学, 2014,35(22):150-153.

[8] CUMERAS R, FIGUERAS E, DAVISC E, et al. Review on ion mobility spectrometry. Part 1: current instrumentation[J]. The Analyst,2015, 140(5): 1376-1390.

[9] GARRIDO-DELGADO R, ARCE L, GUAMAN A V, et al. Direct coupling of a gas-liquid separator to an ion mobility spectrometer for the classification of different white wines using chemometrics tools[J]. Talanta, 2011, 84(2): 471-479.

[10] 程沙沙, 陈创, 王卫国, 等. 一种基于离子迁移谱的气相色谱检测器及其应用[J]. 色谱, 2011, 29(9): 901-907. DOI:10.3724/SP.J.1123.2011.00901.

[11] GERHARD N, BIRKENMEIER M, SANDERS D, et al. Resolution optimized headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) for non-targeted olive oil profiling[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2017, 409(16): 3933-3942.

[12] 钱鑫, 李占明, 宋嘉慧,等. 气相色谱-离子迁移谱法检测农产食品中挥发性有机化合物的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021,12(18):7 184-7 190.

[13] WANG S Q, CHEN H T, SUN B G. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography –ion mobility spectrometry (GC–IMS)[J]. Food Chemistry, 2020, 315: 126158.

[14] VAZQUEZ-LANDAVERDE 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.

[15] 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.

[16] 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.

[17] 李宁, 孙宝国. 乳品风味物质研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(8): 240-251.

---

- [18] LICON C C, MENDOZA J H D, 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.
- [19] VALERO E, VILLAMIEL M, MIRALLES B, et al. Changes in flavor and volatile components during storage of whole and skimmed UHT milk[J]. *Food Chemistry*, 2001, 72(1): 51-58.
- [20] 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.
- [21] GAAFAR A M. Volatile flavour compounds of yoghurt[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2007, 27(1):87-91.
- [22] 王艳芳, 杨瑞金, 赵伟, 等. 高压脉冲电场对牛奶中风味物质的影响[J]. *食品科学*, 2009, 30(11): 43-46.
- [23] HOLLAND R, LIU S Q, CROW V L, et al. Esterases of lactic acid bacteria and cheese flavor: milk fat hydrolysis, alcoholysis and esterification[J]. *International Dairy Journal*, 2005, 15(6): 711-718.
- [24] 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.
- [25] 曹甜, 刘晓艳, 丁心, 等. 柠檬烯的研究与应用进展[J]. *农产品加工*, 2017(8): 51-54. [26] HIDEKI S, MITSUYA S, KAZUHIRO I, et al. Volatile flavor compounds in spray-dried skim milk powder[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1994, 42(4): 984-988.
- [27] ARROYO-MANZANARES N, MARTIN-GOMEZ A, JURADOCAMPOS N, et al. Target vs spectral fingerprint data analysis of iberian ham samples for avoiding labelling fraud using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2018, 246: 65-73.
- [28] 陈通, 陆道礼, 陈斌. GC-IMS技术结合化学计量学方法在食用植物油分类中的应用[J]. *分析测试学报*, 2017, 36(10): 1235-1239.
- [29] 杜萍, 陈振佳, 杨芳, 等. 基于顶空气相色谱-离子迁移谱技术的生咖啡豆快速鉴别方法[J]. *食品科学*, 2019, 40(24): 228-233.[30] BIRLOUEZ-ARAGON I, SABAT P, GOUTI N. A new method for discriminating milk heat treatment[J]. *International Dairy Journal*, 2002, 12(1):

中国仪器仪表学会