

DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.023457

引用格式: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. LI Ting, TIAN Jiale, LIU Yang, et al. Analysis of volatile flavor compounds in fermented milk by SPME-GC-MS and electronic nose technology[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(10):233-241.

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

李婷^{1,2}, 田佳乐^{1,2}, 刘洋^{1,2}, 李嘉雯^{1,2}, 乔少婷^{1,2}, 丹彤^{1,2}, 孙天松^{1,2*}

1(乳品生物技术与工程教育部重点实验室(内蒙古农业大学), 内蒙古 呼和浩特, 010018)

2(农业农村部奶制品加工重点实验室(内蒙古农业大学), 内蒙古 呼和浩特, 010018)

摘要 为筛选风味优良的发酵剂菌株。该实验在前期研究的基础上,以具有良好风味的德氏乳杆菌保加利亚亚种和嗜热链球菌为实验菌株,进行复配发酵,采用固相微萃取-气相色谱-质谱(solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS)等方法对复配发酵乳香气成分进行检测分析。SPME-GC-MS分析结果表明,对照菌株 JD 和 6 组复配发酵乳中共检测出 116 种挥发性风味物质,其中有酸类化合物(17 种)、醛类化合物(11 种)、酮类化合物(17 种)、醇类化合物(15 种)、酯类化合物(11 种)、烷烃类(30 种)、含氮化合物(15 种)。气味活度值(odor activity values, OAV)结果表明发酵乳中关键性风味物质(OAV ≥ 1)有 6 种,包括 3-甲基丁醛、苯甲醛、正壬醛、双乙酰、乙偶姻和 2-壬酮。而其他化合物,如辛酸、乙醛、3-羟基丁醛、庚醛、癸醛和 2-庚酮等对发酵乳的整体风味起修饰作用($0.1 \leq \text{OAV} < 1$)。其中,这些关键性风味物质在样品中浓度较高,赋予发酵乳优良风味。主成分分析及线性判别分析结果表明, A6 复配组有良好产香特性,在发酵过程中产生的风味和酸类化合物、酮类化合物、醇类化合物、含氮类化合物、烷烃类化合物等呈正相关。

关键词 挥发性风味物质;固相微萃取-气相色谱-质谱;气味活度值;主成分分析

Analysis of volatile flavor compounds in fermented milk by SPME-GC-MS and electronic nose technology

LI Ting^{1,2}, TIAN Jiale^{1,2}, LIU Yang^{1,2}, LI Jiawen^{1,2},
QIAO Shaoting^{1,2}, DAN Tong^{1,2}, SUN Tiansong^{1,2*}

1(Key Laboratory of Dairy Biotechnology and Engineering, Ministry of Education (Inner Mongolia Agricultural University), Hohhot 010018, China) 2(Key Laboratory of Dairy Products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs (Inner Mongolia Agricultural University), Hohhot 010018, China)

ABSTRACT To evaluate the potential of superior flavor production by starter strains in fermented milk, *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* and *Streptococcus thermophilus* were used in combination as experimental strains for fermentation. Solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS) were used to analyze the aroma profile in the commercial starter JD and the consortium fermented milk. The SPME-GC-MS results showed that a total of 116 volatile flavor compounds were identified in the fermented milk. The identified compounds were constituted of 17 acids, 11 aldehyde, 17 ketones, 15 alcohols, 11 esters, 30 alkanes, and 15 nitrogen compounds. The results of odor activity values (OAV) indicated that 6 kinds of key flavor compounds (OAV ≥ 1) were found in the fermented milk, including 3-methylbutyraldehyde, benzaldehyde, n-nonanal, diacetyl, acetoin, and 2-nonanone. Moreover, other compounds such as caprylic acid, acetaldehyde, 3-

第一作者:硕士研究生(孙天松教授为通讯作者, E-mail: sts9940@sina.com)

基金项目:国家自然科学基金项目(31771954);国家现代农业产业技术体系建设项目(CARS-36);国家自然科学基金项目(31460446)

收稿日期:2020-01-28, 改回日期:2020-03-01

hydroxybutyraldehyde, heptaldehyde, decanal, and 2-heptanone played a modificatory role in the overall flavor of the fermented milk ($0.1 \leq \text{OAV} < 1$). These compounds had significant higher concentration, which conferred a superior flavor to the fermented milk. Principal component analysis and linear discriminant analysis revealed that A6 compound group had good aroma-producing characteristics. During fermentation, flavor was positively related to acid compounds, ketone compounds, alcohol compounds, nitrogen compounds and alkanes.

Key words volatile flavor compounds; solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry; odor activity value; principal component analysis

发酵乳指牛乳或复原乳经杀菌、冷却、接菌发酵而制成的乳制品。德氏乳杆菌保加利亚亚种 (*Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus*) 和嗜热链球菌 (*Streptococcus thermophilus*) 是常用发酵剂菌种, 发酵过程中产生乙醛、双乙酰等风味化合物, 赋予产品良好风味。

产香特性是筛选发酵剂菌株的重要指标。挥发性化合物的种类、含量及感觉阈值之间的相互作用决定着风味^[1]。一般采用气味活度值 (odor activity value, OAV) 评价挥发性物质对风味的贡献程度, OAV 越大对总体气味贡献越大。OAV ≥ 1 的关键性风味物质, 对发酵乳风味有重要贡献作用; $0.1 \leq \text{OAV} < 1$ 的物质对总体风味有重要修饰作用^[2-3]。

固相微萃取-气相色谱-质谱 (solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS) 联用技术与电子鼻技术 2 种手段的配合有利于从宏观和微观上全面研究食品风味, 是检测食品风味物质的主要手段^[4]。目前, 该方法被广泛用于各种食品风味的检测。例如荣建华等^[5]采用 SPME-GC-MS 与电子鼻技术对脆肉鲩鱼肉挥发性风味成分进行检测, 发现脆肉鲩鱼肉主体风味成分是壬醛、己醛、1-辛烯-3-醇等化合物。范霞等^[6]利用这种技术测定茶叶中香气成分, 发现主要成分肉豆蔻酸异丙酯、 β -紫罗兰酮、(*E,E*)-3,5 辛二烯-2-酮的相对含量高, 香气成分含量的差异造成了不同茶叶品种的风味特征。

风味是决定发酵乳品质的重要因素, 然而采用 SPME-GC-MS 和电子鼻等技术联合分析发酵乳中风味物质的报道较少。本研究采用 SPME-GC-MS 结合电子鼻技术检测分析复配发酵乳中的挥发性风味物质, 通过主成分分析、线性判别分析等不同统计学方法, 揭示不同复配发酵剂在发酵过程中产生的风味间存在的差异, 筛选出风味优良的菌株, 以期发酵剂的筛选及应用提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 供试菌株来源

实验所用菌株信息如表 1 和表 2 所示, 由乳品生物技术与工程教育部重点实验室乳酸菌菌种资源库提供; 商业对照菌株 JD, 科汉森 (中国) 有限公司。

表 1 试验菌株来源信息

Table 1 The information of experimental strains

菌株	分离地	分离源
<i>L. delbrueckii</i> subsp. <i>bulgaricus</i> IMAU40078	青海海南州共和县石乃亥乡	酸牦牛奶
<i>Streptococcus thermophilus</i> IMAU20153	蒙古国苏赫巴托尔省达里甘嘎苏木	酸牛奶
<i>Streptococcus thermophilus</i> IMAU20246	蒙古国肯特省诺罗布林苏木	酸牛奶
<i>Streptococcus thermophilus</i> IMAU20543	蒙古扎布汗省查干海尔汗苏木	酸牛奶
<i>Streptococcus thermophilus</i> IMAU80844	甘肃省玛曲县阿尼玛乡	曲拉
<i>Streptococcus thermophilus</i> IMAU20588	蒙古国后杭盖省巨赫尔苏木	酸牛奶
<i>Streptococcus thermophilus</i> IMAU40133	青海省海北州西海镇	酸牦牛奶

表 2 复配菌株编号

Table 2 The numbers of compound strains

复配菌株编号	复配菌株
JD	商业发酵剂
A1	IMAU40078 & IMAU20153
A2	IMAU40078 & IMAU20246
A3	IMAU40078 & IMAU20543
A4	IMAU40078 & IMAU80844
A5	IMAU40078 & IMAU20588
A6	IMAU40078 & IMAU40133

1.1.2 主要试剂

C₃-C₉ 正构烷烃混标 (AccuStandard, USA), C₁₀-C₂₅ 正构烷烃混标 (AccuStandard, USA)、1,2-二氯苯 (色谱纯), Sigma-Aldrich 公司; 脱脂奶粉, 新西兰恒天然公司; M17 液体培养基, 青岛高科技工业园海博生物技术有限公司; MRS 液体培养基, 赛默飞世尔科技 (北京) 有限公司; 实验气体为高纯氮 (纯度 > 99.999%)。

1.1.3 仪器与设备

ZHJH-C1214C 型超净工作台, 上海智诚分析仪器

制造有限公司;CP2202C 型电子天平,奥豪斯仪器有限公司;DHP-9272 型生化培养箱,上海一恒科技有限公司;SRH 60-70 型高压均质机,上海申鹿均质机有限公司;7890B GC-5977A MSD 型气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司;PEN3 型电子鼻,德国 AIRSENSE 公司,电子鼻各传感器的名称及性能描述如表 3 所示。

表 3 PEN3 电子鼻传感器名称及性能描述

Table 3 Description of the sensors and their performance of electronic nose

序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	芳香成分
2	W5S	灵敏度大,对氮氧化合物很灵敏
3	W3C	氨类,对芳香成分灵敏
4	W6S	主要对氢气有选择性
5	W5C	烷烃芳香成分
6	W1S	对甲基类灵敏
7	W1W	对硫化物灵敏
8	W2S	对醇类、醛酮类灵敏
9	W2W	芳香成分,对有机硫化物灵敏
10	W3S	对烷烃灵敏

1.2 试验方法

1.2.1 菌株活化及菌悬液制备

真空冷冻干燥保藏的德氏乳杆菌保加利亚亚种和嗜热链球菌分别接种于 MRS 和 M17 液体培养基,37 ℃ 培养 24 h,连续传 3 代,使菌株活力达最大。在 50 mL 和 500 mL MRS 液体培养基中扩大培养(37 ℃,24 h),离心(4 000 r/min,10 min)收菌体,重悬于 PBS 保护剂制备菌悬液,4 ℃ 备用。

1.2.2 发酵乳制备

适量蒸馏水加热至 50 ℃,加 11.5% (质量分数)脱脂乳粉搅拌溶解,水温升至 60 ℃ 加 6.5% (质量分数)蔗糖,水合 30 min 且温度保持在 60 ℃,连续均质 2 次(65 ℃,15 MPa 和 35 MPa),巴氏杀菌(95 ℃,5 min),急冷,4 ℃ 备用。以嗜热链球菌添加量 5×10^7 CFU/mL 为基准,德氏乳杆菌保加利亚亚种和嗜热链球菌以 1:1 000 复配,接种于脱脂乳中,分装至 15 mL 样品瓶在 42 ℃ 发酵。待 pH 达发酵终点 4.5 左右且酸度 (total acidity, TA) 达 70 ~ 90 °T,冷却样品,-20 ℃ 保存。测定挥发性风味化合物。

1.2.3 挥发性风味物质的测定

7890B 气相色谱仪和 5977A 质谱仪测定发酵乳的挥发性风味化合物。萃取头(50/30 μm 二甲基苯/碳分子筛/聚二甲氧硅氧烷)在气相色谱仪进样口(250 ℃)老化 5 min,插入气相瓶萃取样品的风味化合物。萃取条件为温度 50 ℃,磁力搅拌器转速 300 r/min,萃取时间

60 min。柱温采用程序升温,初始温度 35 ℃,保持 5 min;以 5 ℃/min 升至 140 ℃,保持 2 min 以 10 ℃/min 速率升至 250 ℃。实验使用载气高纯氦气,载气流速 1.0 mL/min,不分流进样。汽化室温度 250 ℃。电离方式 EI 离子源,电子能量 70 eV,离子源温度 230 ℃,质量扫描范围 m/z 35 ~ 500,发射电流 100 μA,检测电压 1.4 kV,无溶剂延迟。

1.2.4 定性与定量分析

利用随机携带 Masshunter 工作站 NIST 11 标准库自动检索各组分质谱结果,根据保留时间计算保留指数 (retention index, RI),参考相关文献报道的 RI 值鉴定发酵乳样品中的挥发性风味物质。保留指数计算如公式(1)所示:

$$RI = 100 \times \left[Z + \frac{RT_x - RT_z}{RT_{z+1} - RT_z} \right] \quad (1)$$

式中:RT,保留时间,min;正构烷烃碳原子数保留时间遵循 $RT_x < RT_x < RT_{z+1}$ 顺序原则。

内标 1,2-二氯苯溶液加入发酵样品。采用峰面积归一化法计算所有组分的相对峰面积比。样品中各组风味物质浓度计算如公式(2)所示:

$$c_i = \frac{A_i}{A_s} \times c_s \quad (2)$$

式中: c_i ,样品中各挥发性风味化合物浓度,μg/L; c_s ,1,2-二氯苯浓度,μg/L; A_i ,样品中待测物质对应色谱峰面积; A_s ,内标色谱峰面积。

1.2.5 电子鼻对发酵乳挥发性物质的分析

称 10 g 发酵乳于 50 mL 顶空瓶密封,42 ℃ 水浴 30 min,插入电子鼻探头,用 10 个金属传感器进行测定。电子鼻测定条件为传感器清洗时间 60 s;样品准备时间 5 s;测定时间 90 s,内部流量 300 mL/min,进样流量 200 mL/min。

1.3 数据统计分析

使用 Microsoft Excel、电子鼻设备自带 Win Muster 和 Origin 7.5 处理与分析数据,绘制主成分分析 (principal component analysis, PCA) 图、线性判别分析 (Linear discriminant analysis, LDA) 图、雷达图。

2 结果与分析

2.1 复配发酵乳中挥发性风味物质 SPME-GC-MS 检测结果

采用 SPME-GC-MS 技术检测分析对照菌株 JD 和 6 组复配发酵乳中的风味物质,共检测到 116 种挥发性风味物质 (表 4),主要包括酸类、醛类、酮类、醇

类、酯类、烷烃及含氮等化合物。

酸类化合物来源脂肪分解和微生物发酵等代谢途径^[7]。由表4可知,对照菌株JD和6组复配发酵乳共检测到17种酸类化合物,主要有3-甲基丁酸、乙酸、己酸和辛酸。其中,A3、A4、A5和A6发酵乳酸类化合物的种类和含量明显高于对照菌株JD,特别是A6发酵乳总含量最高,质量浓度为280.11 $\mu\text{g/L}$ 。辛酸具有水果和焦糖香味^[8],对照菌株JD和6组复配发酵乳均检测到辛酸,其中,A6发酵乳辛酸质量浓度最高,为89.01 $\mu\text{g/L}$ 。3-甲基丁酸具有辛辣气味和酸味^[9],在所有样品中,仅A1发酵乳检测到3-甲基丁酸,质量浓度为13.48 $\mu\text{g/L}$ 。高浓度乙酸具有尖酸、辛辣、刺激性气味^[10],对发酵乳口感影响较大。A3、A4、A5和A6发酵乳均检测到乙酸,质量浓度分别为20.57、2.44、3.65和8.73 $\mu\text{g/L}$ 。己酸是发酵乳重要的酸类化合物,具有香甜的干酪香气^[11-12]。A4、A5和A6发酵乳中检测到己酸含量相对较高,质量浓度分别为66.84、51.36和107.50 $\mu\text{g/L}$ 。类似结果在牛婕等^[13]的研究中也有发现。

醛类化合物阈值低,对发酵乳风味贡献较大^[14]。对照菌株JD和6组复配发酵乳共检测到11种醛类化合物。其中,3-甲基丁醛、苯甲醛和正壬醛OAV>1。3-甲基丁醛具有麦芽香味^[15]。A1、A3和A5发酵乳中检测到3-甲基丁醛,质量浓度分别为1.14、0.68和4.19 $\mu\text{g/L}$ 。苯甲醛是发酵乳常检测到的重要化合物。低浓度苯甲醛赋予发酵乳杏仁香味,高浓度则具有水果香气^[16]。除对照菌株JD和A4外,其余菌株发酵乳中均检测到苯甲醛,特别是A2和A5发酵乳苯甲醛显著高于其他菌株,质量浓度分别为3.20和3.39 $\mu\text{g/L}$ 。正壬醛阈值较低,赋予发酵乳柑橘香与脂肪香^[17]。A2、A5和A6发酵乳中检测到正壬醛质量浓度相对较高,分别为2.27、1.42和1.13 $\mu\text{g/L}$ 。OAV>0.1的醛类物质有4种,分别为乙醛、3-羟基丁醛、庚醛和癸醛。乙醛是重要的风味化合物,对发酵乳风味影响较大^[18]。所有发酵乳样品中,仅A1发酵乳检测到乙醛。庚醛主要来源于脂肪酸的自动氧化与乳酸菌代谢,赋予发酵乳脂肪香味^[19]。A3和A5发酵乳检测到庚醛,质量浓度分别为1.25和0.72 $\mu\text{g/L}$ 。3-羟基丁醛化学

性质不稳定,易被还原成酸类和醇类化合物^[20]。在对照菌株JD、A1和A4发酵乳中均检测到3-羟基丁醛,质量浓度分别为4.88、0.48和0.98 $\mu\text{g/L}$ 。所有样品中,仅A2发酵乳检测到癸醛,其质量浓度为0.90 $\mu\text{g/L}$ 。

酮类化合物指不饱和脂肪酸经过氧化、热降解及氨基酸降解等一系列化学反应形成的化合物^[21-22]。由表4可知,酮类化合物共17种。其中,关键性酮类化合物(OAV>1)有3种,分别为双乙酰、乙偶姻和2-壬酮。双乙酰被认为是发酵乳风味形成的关键性风味物质,赋予发酵乳奶油与坚果仁风味^[23]。除A3发酵乳外,其他菌株发酵乳中均检测到双乙酰,其中,A6发酵乳双乙酰质量浓度最高,达110.03 $\mu\text{g/L}$ 。乙偶姻主要由2,3-丁二酮降解和 α -乙酰乳酸经脱羧生成^[24]。所有菌株发酵乳中均检测到乙偶姻,其中,A4和A6发酵乳中乙偶姻质量浓度明显高于对照菌株JD,分别为179.37和134.55 $\mu\text{g/L}$ 。2-庚酮和2-壬酮均是发酵乳风味中的重要风味物质,赋予发酵乳奶油香味和果香。对照菌株JD和6组复配发酵乳中均检测到2-庚酮和2-壬酮,其中,A6发酵乳中2-庚酮和2-壬酮质量浓度最高,分别为18.24和17.53 $\mu\text{g/L}$ 。

醇类化合物生成可能与乳糖代谢、甲基酮还原、氨基酸代谢、亚油酸和亚麻酸降解有关^[25]。在对照菌株JD和所有发酵乳中共检测到15种醇类物质。本实验检测到一些含量较高的醇类物质,如1-己醇、1-庚醇、2-乙基-1-己醇和1-辛醇等,但风味阈值高,对发酵乳风味贡献较低。

酯类物质由脂肪酸和醇酯化产生。本实验中共检测到11种化合物,其中,A6发酵乳中检测到的乙酸壬酯质量浓度最高为12.41 $\mu\text{g/L}$ 。

烷烃类化合物和含氮类化合物风味阈值高,对发酵乳风味的形成影响不明显,但一定浓度的这些物质可使发酵乳口感更加饱满^[26]。

一些主要风味化合物OAV值如表5所示。发酵乳风味由挥发性物质的含量和阈值共同决定。OAV指香气浓度与其阈值的比值。通常认为OAV ≥ 1 的化合物对发酵乳风味贡献较大,0.1 \leq OAV<1的化合物对发酵乳风味起重要修饰作用。

表 4 发酵终点时发酵乳中挥发性风味化合物 SPME-GC-MS 鉴定结果

Table 4 Volatile compounds of the fermented milk at the end of fermentation identified by SPME-GC-MS

序号	中文名称	分子式	保留时间/min	计算RI ^a	参考RI ^b	鉴定方法 ^c	质量浓度/(μg·L ⁻¹)							
							JD	A1	A2	A3	A4	A5	A6	
酸类化合物														
1	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	2.71	630.71	638	MS,RI	-	-	-	20.57	2.44	3.65	8.73	
2	2-吡啶羧酸	C ₆ H ₅ NO ₂	5.49	764.62	nf	MS	-	-	1.04	-	-	-	-	
3	2-氧丙酸	C ₃ H ₄ O ₃	7.28	820.15	nf	MS	-	-	-	-	-	0.87	4.14	
4	丁酸	C ₄ H ₈ O ₂	7.53	826.57	831	MS,RI	3.12	4.38	9.81	12.43	4.45	-	1.1	
5	丙二酸	C ₆ H ₁₀ O ₄	7.63	829.33	nf	MS	-	-	11.16	-	-	-	-	
6	戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	7.69	830.91	875	MS,RI	27.02	-	7.8	-	8.89	-	-	
7	3-甲基丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	8.22	845	845	MS,RI	-	13.48	-	-	-	-	-	
8	二乙基乙酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	9.46	877.53	nf	MS	-	-	-	-	-	-	3.26	
9	2-甲基己酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	9.93	889.9	nf	MS	-	-	-	-	-	-	4.15	
10	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	15.06	1 031.2	1 037	MS,RI	37.76	13.24	28.29	18.38	66.84	51.36	107.5	
11	庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	17.7	1 111.45	1 109	MS,RI	-	-	-	0.77	-	1.56	3.34	
12	辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	20.21	1 193.85	1 191	MS,RI	34.01	14.7	30.42	41.02	63.83	55.85	89.01	
13	苯甲酸	C ₇ H ₆ O ₂	20.56	1 205.58	1 197	MS,RI	-	1.4	-	-	-	-	-	
14	壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	23.45	1 308.13	1 307	MS,RI	-	0.28	0.64	0.86	0.36	1.89	2.01	
15	正癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	26.34	1 415.34	1 402	MS,RI	12.21	8.25	13.07	21.52	25.58	30.04	51.83	
16	十二烷酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	31.23	1 607.98	1 580	MS,RI	1.93	0.67	2.1	2.01	1.04	3.5	5.04	
17	3-羟基十二碳烷酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	31.95	1 650.59	nf	MS	-	-	-	-	11.45	-	-	
醛类化合物														
1	乙醛	C ₂ H ₄ O	1.72	-	-	MS	-	2.86	-	-	-	-	-	
2	3-甲基丁醛	C ₅ H ₁₀ O	3.68	702.27	697	MS,RI	-	1.14	-	0.68	-	4.19	-	
3	3-羟基丁醛	C ₄ H ₈ O ₂	3.91	710.21	nf	MS	4.88	0.48	-	-	0.98	-	-	
4	2,2-二甲基-4-戊烯醛	C ₇ H ₁₂ O	5.53	766.1	nf	MS	-	-	-	0.61	-	-	-	
5	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	10.84	914.14	910	MS,RI	-	-	-	1.25	-	0.72	-	
6	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	13.72	991.87	986	MS,RI	-	0.36	3.2	0.92	-	3.39	1.59	
7	正壬醛	C ₉ H ₁₈ O	18.63	1 142.05	1 142	MS,RI	0.64	0.36	2.27	0.65	0.34	1.42	1.13	
8	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	21.68	1 245.01	1 243	MS,RI	-	-	0.9	-	-	-	-	
9	3,4-二甲基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	21.97	1 255.24	nf	MS	-	-	-	-	0.39	0.75	-	
10	2,4-二甲基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	22.03	1 257.59	nf	MS	-	0.56	-	0.81	-	-	-	
11	十二醛	C ₁₂ H ₂₄ O	27.6	1 458.41	1 421	MS,RI	0.47	-	-	0.61	-	-	-	
酮类化合物														
1	2,3-丁二酮(双乙酰)	C ₄ H ₆ O ₂	2.51	615.74	nf	MS	44.25	1.6	25.88	-	33.98	14.18	110.03	
2	3,3-二甲基-2-己酮	C ₈ H ₁₆ O	2.81	638.31	nf	MS	-	-	10.49	-	9	-	19.94	
3	1-环氧乙烷基丙酮	C ₄ H ₆ O ₂	2.86	642.55	nf	MS	17.93	-	2.94	-	16.51	9.89	30.74	
4	3-甲基-2-丁酮	C ₅ H ₁₀ O	2.91	645.99	666	MS,RI	0.38	4.43	-	1.62	2.4	8.89	-	
5	2-戊酮	C ₅ H ₁₀ O	3.93	710.8	703	MS,RI	-	-	-	0.96	-	1.05	-	
6	乙偶姻	C ₄ H ₈ O ₂	4.08	716.09	712	MS,RI	78.64	6.27	11.28	10.3	179.37	66.4	134.55	
7	2,3-乙酰基丙酮	C ₅ H ₈ O ₂	4.09	716.48	701	MS,RI	9.62	-	17.99	-	4.81	18.62	40.07	
8	2-甲基-3-戊酮	C ₆ H ₁₄ O	4.98	747.09	752	MS,RI	-	-	8.77	-	-	-	-	
9	2-羟基-3-戊酮	C ₅ H ₁₀ O ₂	7.98	838.39	821 (CP-Sil 8CB-MS)	MS,RI	4.37	-	5.05	-	1.32	13.03	16.72	
10	2-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	10.42	902.83	902	MS,RI	6.82	6.1	3.19	10.87	8.28	9.41	18.24	
11	2,5-二甲基二苯甲酮	C ₁₅ H ₁₄ O	13.78	993.36	nf	MS	-	-	-	-	-	2.86	-	
12	2-壬酮	C ₉ H ₁₈ O	17.54	1 106.35	1 102	MS,RI	5.64	5.22	2.02	11.42	7.48	8.18	17.53	
13	2-十一酮	C ₁₁ H ₂₂ O	23.57	1 312.62	1 305	MS,RI	2.79	0.45	2.01	1.29	3.81	3.94	4.82	
14	(1R-顺式)-1-(1,2,2,3-四甲基环戊基)-乙酮	C ₁₁ H ₂₀ O	24.07	1 331.49	nf	MS	-	1.13	-	2.7	-	-	4.08	
15	2-十三烷酮	C ₁₃ H ₂₆ O	28.54	1 488.09	1 491	MS,RI	0.59	0.87	-	2.3	1.83	1.32	4.07	
16	5,9-二甲基-2-癸酮	C ₁₂ H ₂₄ O	33.52	1 753.39	nf	MS	-	-	-	-	-	-	1.44	
17	2-十五烷酮	C ₁₅ H ₃₀ O	33.54	1 754.51	1 699	MS,RI	-	-	-	-	-	-	2.3	
醇类化合物														
1	2-(甲氨基)-乙醇	C ₃ H ₉ NO	2.36	604.58	nf	MS	-	4.58	-	-	-	-	-	
2	3-甲基-3-丁烯-1-醇	C ₅ H ₁₀ O	5.12	751.76	742	MS,RI	-	0.32	-	0.53	-	-	-	
3	3-甲基-2-丁烯-1-醇	C ₅ H ₁₀ O	6.78	807.02	789	MS,RI	-	0.58	0.88	0.81	-	1.17	-	
4	2-乙基-二环[2.1.1]己烷-2-醇	C ₈ H ₁₂ O	9.94	890	880	MS,RI	-	-	-	-	-	1.05	-	
5	1-己醇	C ₆ H ₁₄ O	9.65	882.43	880	MS,RI	1.54	-	0.57	-	1.79	0.94	2.42	
6	2,3-环氧己醇	C ₆ H ₁₂ O ₂	11.41	929.43	nf	MS	-	-	-	-	-	-	2.76	

续表 4

序号	中文名称	分子式	保留时间/min	计算RI ^a	参考RI ^b	鉴定方法 ^c	质量浓度/(μg·L ⁻¹)							
							JD	A1	A2	A3	A4	A5	A6	
7	1-庚醇	C ₇ H ₁₆ O	13.43	984.08	975	MS,RI	1.73	0.5	0.9	1.08	2.2	1.82	3.56	
8	2-乙基-1-己醇	C ₈ H ₁₈ O	16.18	1 064.9	nf	MS	2.76	0.96	2.3	1.62	2.96	3.45	5.27	
9	1-辛醇	C ₈ H ₁₈ O	16.89	1 086.2	1087	MS,RI	1.53	0.52	0.84	0.72	1.7	1.94	2.78	
10	2-壬醇	C ₉ H ₂₀ O	17.24	1 097	1098	MS,RI	-	0.88	-	2.08	-	-	-	
11	2,6-二甲基-1,7-辛二烯-3-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	18.47	1 136.65	1095 (Equity-5)	MS,RI	-	-	-	-	-	1.75	5.46	
12	2-丁基辛醇	C ₁₂ H ₂₆ O	18.47	1 136.75	nf	MS	0.31	-	0.77	0.9	-	0.94	1.15	
13	环丁醇	C ₄ H ₈ O	19.83	1 181.18	nf	MS	-	-	-	1	-	-	-	
14	2-丙基-1-庚醇	C ₁₀ H ₂₂ O	20.03	1 187.78	nf	MS	-	0.33	-	1.26	-	-	-	
15	5,8-二乙基-6-十二烷醇	C ₁₆ H ₃₄ O	31.79	1 641.17	nf	MS	-	-	-	0.7	-	-	-	
酯类化合物														
1	甲酸乙烯酯	C ₃ H ₄ O ₂	2.45	611.08	nf	MS	-	-	-	-	-	91.27	-	
2	sec-亚硝酸丁酯	C ₄ H ₉ NO ₂	2.7	630.25	542 (OV-101)	MS,RI	-	-	-	30.16	-	-	-	
3	2-丙烯酸丁酯	C ₇ H ₁₂ O ₂	11.42	929.73	902	MS,RI	-	-	1.96	-	-	0.91	-	
4	乙酸辛酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	20.34	1 198	1 200	MS,RI	-	-	-	-	-	0.85	-	
5	乙酸壬酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	20.65	1 208.68	nf	MS	11.95	2.26	-	-	-	9.56	12.41	
6	戊酸辛酯	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	21.66	1 244.41	nf	MS	-	-	-	0.73	-	-	-	
7	戊酸,2,2,4-三甲基-3-羟基-异丁酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	26.35	1 415.79	nf	MS	-	-	1.51	-	-	-	-	
8	草酸,十二烷基 2-乙基己基酯	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	31.83	1 643.6	nf	MS	-	-	0.71	-	0.33	1.01	1.1	
9	戊酸,2,2,4-三甲基-3-羧基异丙基,异丁基酯	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	31.99	1 653.1	1 581 (DB-5)	MS,RI	0.55	0.45	1.98	0.88	2.09	1.91	2.86	
10	癸酸癸酯	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	32.76	1 698.87	nf	MS	0.42	-	-	-	-	-	1.28	
11	邻苯二甲酸,丁基十一烷基酯	C ₂₃ H ₃₆ O ₄	36.8	2 035.72	nf	MS	-	-	0.77	-	-	-	-	
烷烃化合物														
1	2,3-环氧丁烷	C ₄ H ₈ O	1.99	-	-	MS	-	33.37	-	-	-	-	-	
2	正己烷	C ₆ H ₁₄	2.59	621.5	nf	MS	-	15.93	-	26.65	-	-	-	
3	庚烷	C ₇ H ₁₆	4.21	720.5	nf	MS	-	-	-	0.56	-	-	-	
4	6,7-二氧杂双环[3.2.2]8-壬烯	C ₇ H ₁₀ O ₂	5.49	764.52	nf	MS	-	-	-	-	-	2.75	-	
5	甲苯	C ₇ H ₈	6.47	798.4	787.7	MS,RI	-	0.6	-	-	-	1.32	0.45	
6	1,3,5-环庚三烯	C ₇ H ₈	6.61	802.47	800 (SE-30)	MS,RI	-	-	0.62	0.7	-	-	1.12	
7	2-甲氧基丁烷	C ₅ H ₁₂ O	7.62	829.03	nf	MS	-	-	12.23	-	2.92	41.02	-	
8	1-乙丁基过氧化氢	C ₆ H ₁₄ O ₂	7.89	836.27	965 (CP Sil 8 CB)	MS,RI	-	0.3	-	-	-	-	-	
9	乙苯	C ₈ H ₁₀	10.01	891.92	871	MS,RI	-	0.66	-	1.56	-	-	-	
10	邻二甲苯	C ₈ H ₁₀	10.36	901.13	902	MS,RI	-	2.96	-	-	-	-	-	
11	对二甲苯	C ₈ H ₁₀	10.42	902.9	899	MS,RI	-	2.59	-	1.74	-	1.3	1.25	
12	正十二烷	C ₁₂ H ₂₆	17.11	1 092.93	nf	MS	0.34	-	-	-	-	-	-	
13	2,4,6-三甲基癸烷	C ₁₃ H ₂₈	17.91	1 118	1121	MS,RI	-	-	1.6	0.62	-	0.81	-	
14	正十一烷	C ₁₁ H ₂₄	18.45	1 136.19	nf	MS	0.53	-	0.77	-	0.32	-	-	
15	6-甲基庚基乙烯基醚	C ₁₀ H ₂₀ O	18.49	1 137.53	nf	MS	-	-	-	-	-	1.17	-	
16	4,6-二甲基十二烷	C ₁₄ H ₃₀	23.84	1 322.61	1 325 (DB-5 MS)	MS,RI	0.45	-	-	-	-	-	-	
17	3-乙酰氧基十二烷	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	24.12	1 333.41	nf	MS	-	-	-	-	-	-	0.44	
18	正十四碳烷	C ₁₄ H ₃₀	27.05	1 439.74	nf	MS	0.39	-	-	-	-	-	-	
19	4,6-二-叔丁基间甲酚	C ₁₅ H ₂₄ O	29.29	1 521.14	nf	MS	2.17	1.01	3.53	1.83	3.16	1.64	4.93	
20	2,6,11-三甲基十一烷	C ₁₅ H ₃₂	30	1 551.91	nf	MS	-	-	-	0.76	-	-	-	
21	2,4-双(1,1-二甲基乙基)-苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O	30.25	1 563.03	1 525	MS,RI	0.86	0.27	3.45	1.11	-	0.79	2.62	
22	丁基羟基甲苯	C ₁₅ H ₂₄ O	30.33	1 566.61	1 533.3	MS,RI	113.92	32.72	106.41	24.89	117.57	10.93	97.32	
23	3-[(乙烯基氧基)甲基]-庚烷	C ₁₀ H ₂₀ O	31.94	1 649.76	nf	MS	-	-	-	0.58	-	-	-	
24	6-甲基十八烷	C ₁₉ H ₄₀	33.33	1 739.25	1 842 (Squalane)	MS,RI	0.59	0.39	-	-	-	-	-	

续表 4

序号	中文名称	分子式	保留时间/min	计算 RI ^a	参考 RI ^b	鉴定方法 ^c	质量浓度/(μg·L ⁻¹)							
							JD	A1	A2	A3	A4	A5	A6	
25	2,2',5,5'-四甲基-1,1'-联苯	C ₁₆ H ₁₈	33.33	1 739.39	nf	MS	-	-	-	-	3.97	-	-	
26	正十七烷	C ₁₇ H ₃₆	33.51	1 752.53	nf	MS	-	-	-	-	-	1.43	-	
27	2,6,10-三甲基十四烷	C ₁₇ H ₃₆	33.52	1 752.96	nf	MS	0.49	-	-	-	5.68	-	-	
28	2,6,10,14-四甲基十七烷	C ₂₁ H ₄₄	33.53	1 753.61	nf	MS	-	0.43	-	1.12	-	-	-	
29	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	33.65	1 762.73	nf	MS	-	-	-	0.9	-	-	-	
30	2,6,10,15-四甲基十七烷	C ₂₁ H ₄₄	33.7	1 766.09	nf	MS	0.79	0.61	3.17	-	-	-	-	
含氮化合物														
1	氨基甲酸单胺盐	CH ₆ N ₂ O ₂	1.52	-	-	MS	-	-	5.75	-	-	-	-	
2	丙氨酸	C ₃ H ₇ NO ₂	1.62	-	-	MS	74.12	4.01	2.47	16.88	81.02	10.29	70.38	
3	二甲胺	C ₂ H ₇ N	1.76	-	-	MS	-	4.81	-	11.61	-	-	-	
4	D-丙氨酸	C ₃ H ₇ NO ₂	1.93	-	-	MS	17.47	14.35	15.03	41.06	-	24.39	18.3	
5	2-丙胺	C ₃ H ₉ N	1.93	-	-	MS	12.89	-	2.12	-	0.41	5.5	2.92	
6	1-甲氧基-2-丙胺	C ₄ H ₁₁ NO	1.96	-	-	MS	-	-	-	33.55	-	-	-	
7	六氢-2,3-二甲基-6H-吡唑并[1,2-a][1,2,4,5]四嗪	C ₇ H ₁₆ N ₄	3.52	692.67	nf	MS	-	-	-	1.36	-	-	-	
8	吡啶	C ₅ H ₅ N	5.54	766.31	769	MS,RI	-	3.38	-	1.38	-	-	-	
9	(乙酰氧基)甲基-丙二腈	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	5.9	778.71	nf	MS	0.39	-	0.36	-	-	1.25	-	
10	4,5-二氢-2-(苯基甲基)-1H-咪唑	C ₁₀ H ₁₂ N ₂	6.63	803.05	nf	MS	-	0.75	-	-	-	-	-	
11	顺-苯甲氧基-3-羟基丁酰胺	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	10.01	891.95	nf	MS	-	-	-	0.66	-	-	-	
12	甲氧基苯基肼	C ₈ H ₉ NO ₂	11.9	942.79	nf	MS	9.41	2.49	18.55	7.84	12.21	10.71	16.92	
13	N,N'-二苯甲酰氧基-己二酰胺	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₆	20.68	1 209.85	nf	MS	-	2.26	0.71	13.22	13.52	3.88	1.22	
14	N-丁基-4,9-癸二烯-2-胺	C ₁₄ H ₂₇ N	35.9	1 949.91	nf	MS	0.87	-	-	1.26	-	-	1.12	
15	4-氨基-呋喃-3-羧酸(3-吗啉-4-基-丙基)-酰胺	C ₁₀ H ₁₇ N ₅ O ₃	36.02	1 960.81	nf	MS	-	1.34	-	-	-	-	-	

注:a,C₆~C₂₅一系列正构烷烃计算所得保留指数;b,保留指数数据库(<http://webbook.nist.gov/chemistry>)查找到的参考保留指数;nf,未在数据库查到参考保留指数;c,MS指通过NIST 11谱库定性该物质,RI指通过比对参考保留指数定性该物质;- ,未检测出物质

表 5 发酵乳中关键性风味物质及对应 OAV
Table 5 OAV of key volatile compounds in fermented milk

序号	中文名称	感觉國值/(μg · L ⁻¹)	OAV						
			JD	A1	A2	A3	A4	A5	A6
1	辛酸	500	0.068	0.029	0.061	0.082	0.128	0.112	0.178
2	乙醛	8.7	-	0.328	-	-	-	-	-
3	3-羟基丁醛	27	0.181	0.018	-	-	0.036	-	-
4	3-甲基丁醛	1.2	-	0.947	-	0.564	-	3.495	-
5	庚醛	3	-	-	-	0.417	-	0.240	-
6	苯甲醛	3	-	0.118	1.066	0.308	-	1.132	0.530
7	正壬醛	1	0.644	0.364	2.265	0.650	0.343	1.419	1.128
8	癸醛	1	-	-	0.903	-	-	-	-
9	双乙酰	5.4	8.195	0.296	4.792	-	6.292	2.625	20.375
10	2-庚酮	140	0.049	0.044	0.023	0.078	0.059	0.067	0.130
11	2-壬酮	5	1.127	1.043	0.403	2.285	1.496	1.636	3.506
12	乙偶姻	55	1.430	0.114	0.205	0.187	3.261	1.207	2.446

2.2 复配发酵乳中挥发性风味物质的主成分分析

主成分分析指通过少数几个主分量来解释多变量间的内部关系,使样品中物质的种类及含量有较客观的反映。本实验将对照菌株 JD 和 6 组复配发酵乳的挥发性风味物质归为七类进行主成分分析,菌株与挥发性风味物质越接近,表明两者相关性越高。由图

1 可知,根据菌株在发酵乳中产生风味物质的丰富度,对照菌株和 6 组复配发酵乳被分成左右 2 个区域,右半区菌株(对照菌株 JD、A4、A6)与酸类化合物、酮类化合物、醇类化合物、含氮类化合物和烷烃类化合物之间有较强的正相关性。左半区菌株(A1、A2、A3、A5)与醛类化合物和酯类化合物之间有明显

的正相关性。说明对照菌株 JD、A4、A6 菌株在发酵过程中产生的主要风味物质较丰富,和酸类化合物、酮类化合物、醇类化合物、含氮类化合物、烷烃类化合物呈正相关。其中,A6 产生的双乙酰,乙偶姻、2-庚酮和 2-壬酮等关键性风味物质在样品中的浓度较高(表 5),对样品的风味贡献较大,赋予发酵乳良好风味。

通过综合分析对照菌株 JD 和 6 组复配发酵乳中挥发性风味物质的种类及含量。认为 A6 复配发酵菌株产生良好的挥发性风味物质,有良好产香特性。

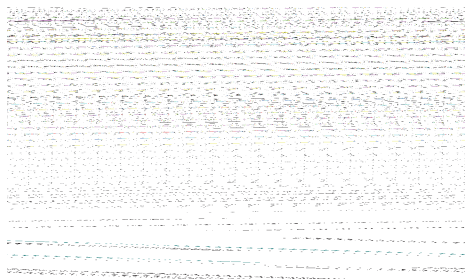


图 1 风味物质主成分分析

Fig. 1 Principal component analysis of volatile compounds

2.3 复配发酵乳电子鼻检测结果

2.3.1 电子鼻传感器响应值结果分析

利用 PEN3 型电子鼻系统,检测分析复配发酵乳样品的气味成分。对照菌株和 6 组复配发酵乳响应值的雷达图,发酵乳电子鼻 10 个传感器的气味检测结果如图 2 所示。



图 2 发酵乳的电子鼻传感器响应强度雷达图

Fig. 2 Radar of electronic nose sensor response intensity of fermented milk

其中,W5S、W2W、W1W、W2S、W1S、W6S 六种传感器发生变化,分别对氮氧类、芳香类、硫化物、醇类及醛酮类等化合物敏感。说明这 6 种传感器在发酵乳香气检测过程中贡献较大。

2.3.2 电子鼻主成分分析

对照菌株 JD 和 6 组复配发酵乳电子鼻 PCA 结果如图 3 所示,PC1 和 PC2 方差贡献率分别为 94.35% 和 2.86%,2 个主成分累积总贡献率达 97.21%,有效反映原始数据绝大部分信息。由图 3 可知,对照菌株和 6 组复配发酵乳样品区分明显,均分布于各自独立的区域,说明发酵终点不同发酵乳样品之间风味特征不同^[27],电子鼻可以较好地地区分不同发酵乳样品中的挥发性风味物质。发酵乳样品 LDA 分析结果如图 4 所示,LD1 和 LD2 贡献率分别为 81.80% 和 9.74%,两判别式总贡献率 91.54%。由图 4 可知,椭圆区域内各样品分布趋势各不相同,不同样品区分明显,互不重叠。说明 LDA 法能很好地区分对照菌株和 6 组发酵乳中的风味物质。因此,通过 PCA 结合 LDA 分析发现,与对照菌株 JD 进行比较,相比于其他菌株,A6 菌株与对照菌株距离较近,风味较相似,说明 A6 发酵风味良好。

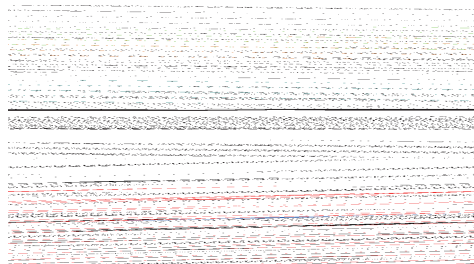


图 3 发酵乳的 PCA 分析图

Fig. 3 PCA analysis of fermented milk

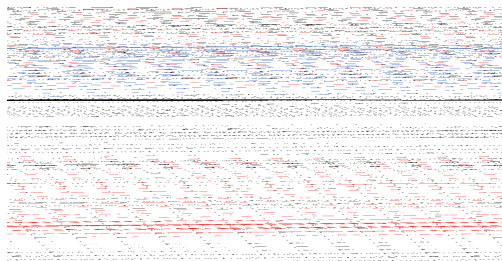


图 4 发酵乳的 LDA 分析图

Fig. 4 LDA analysis of fermented milk

3 结论

本实验采用 SPME-GC-MS 结合电子鼻技术检测分析复配发酵乳中挥发性风味物质。结果表明,复配发酵乳均以酸类、醛类、酮类、醇类、酯类、烷烃类及氮类等化合物组成。对照菌株 JD 和 6 组复配发酵乳挥发性风味物质比较分析、OAV、PCA 及 LDA 分析,结果显示不同复配发酵乳产生的风味不同。其中,A6

产生的双乙酰,乙偶姻、2-庚酮和 2-壬酮等特征风味物质在样品中的浓度较高,对样品的风味贡献较大,赋予发酵乳良好风味。相比于其他菌株,A6 菌株与对照菌株 JD 距离较近,风味较相似。说明 A6 发酵风味良好,优于其他菌株。因此,本研究筛选得到的 A6 复配组产生的特征风味物质使发酵乳风味优良,具有良好产香特性,为发酵剂的开发与利用提供数据支持。

参 考 文 献

- [1] 王琴,朱小红,任远庆,等.不同乳酸菌及其组合发酵乳的产香特性分析[J].食品工业科技,2008,29(6):73-76.
- [2] FERREIRA V, ORTÍN N, ESCUDERO A, et al. Chemical characterization of the aroma of grenache rose wines: Aroma extract dilution analysis, quantitative determination, and sensory reconstitution studies[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(14):4 048-4 054.
- [3] FENG Y, CAI Y, SU G, et al. Evaluation of aroma differences between high-salt liquid-state fermentation and low-salt solid-state fermentation soy sauces from China[J]. Food Chemistry, 2014, 145(15):126-134.
- [4] CHENG H, QIN Z H, GUO X F, et al. Geographical origin identification of propolis using GC-MS and electronic nose combined with principal component analysis[J]. Food Research International, 2013, 51(2):813-822.
- [5] 荣建华,熊诗,张亮子,等.基于电子鼻和 SPME-GC-MS 联用分析脆肉鲩鱼肉的挥发性风味成分[J].食品科学,2015,36(10):148-152.
- [6] 范霞,陈荣顺. SPME/GC-MS 法结合电子鼻技术测定茶叶中的香气成分[J]. 检验检疫学刊,2019,29(2):13-24.
- [7] CHENG H F. Volatile flavor compounds in yogurt: A review[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2010, 50(10):938-950.
- [8] NOBLE A C. Evaluation of chardonnay wines obtained from sites with different soil compositions[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 1979, 30(3):214-217.
- [9] 宋昊,郑玉芝. 黄豆豆渣发酵产物中挥发性风味化合物成分分析[J]. 食品科学,2016,37(10):176-182.
- [10] SPANIER A M, SHAHIDI F, PARLIMENT T H, et al. Effect of milk composition and heating on flavor and aroma of yogurt[J]. Special Publication-Royal Society of Chemistry, 2001, 274(1):160-170.
- [11] SINGH T K, DRAKE M A, CADWALLADER K R. Flavor of cheddar cheese: A chemical and sensory perspective[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2010, 2(4):166-189.
- [12] PATTON S. Flavor thresholds of volatile fatty acids[J]. Journal of Food Science, 1964, 29(5):679-680.
- [13] 牛婕,甘伯中,乔海军,等.牦牛乳软质干酪成熟期挥发性风味成分分析[J].食品科学,2010,31(18):285-289.
- [14] 丹彤,包秋华,孟和毕力格,等.发酵乳风味物质乙醛、双乙酰的合成途径及其调控机制[J].食品科技,2012,37(7):75-79.
- [15] DE BOK F A M, JANSSEN P W M, BAYJANOV J R, et al. Volatile compound fingerprinting of mixed-culture fermentations[J]. Applied & Environmental Microbiology, 2011, 77(17):6 233-6 239.
- [16] CHU F L, YAYLAYAN V A. Model studies on the oxygen-induced formation of benzaldehyde from phenylacetaldehyde using pyrolysis GC-MS and FTIR[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(22):10 697-10 704.
- [17] PIOMBINO P, PESSINA R, GENOVESE A, et al. Sensory profiling, volatiles and odour-active compounds of canestratopugliese PDO cheese made from raw and pasteurized ewes' milk[J]. Italian Journal of Food Science, 2008, 20(2):225-237.
- [18] 赵建新,陈洁,田丰伟,等.中温发酵酸乳的挥发性风味成分与感官特性的研究[J].食品工业科技,2008,29(12):63-67.
- [19] GARDINI F, LANCIOTTI R, GUERZONI M E, et al. Evaluation of aroma production and survival of *Streptococcus thermophilus*, *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *Bulgaricus* and *Lactobacillus acidophilus* in fermented milks[J]. International Dairy Journal, 1999, 9(2):125-134.
- [20] 刘景,孙克杰,郭本恒.成品发酵乳主要风味物质与风味指标的相关性研究[J].中国乳品工业,2011,39(12):17-21.
- [21] CHIOFALO B, ZUMBO A, COSTA R, et al. Characterization of maltese goat milk cheese flavour using SPME-GC/MS[J]. South African Journal of Animal Science, 2004, 34(1):176-180.
- [22] 张颖,布冠好,郑喆,等.脱脂乳发酵过程中 β -乳球蛋白和 α -乳白蛋白抗原性变化规律[J].食品与发酵工业,2010,36(6):7-11.
- [23] GEORGALA A K, TSAKALIDOU E, KANDARAKIS I, et al. Flavour production in ewe's milk and ewe's milk yoghurt, by single strains and combinations of *Streptococcus thermophilus* and *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus*, isolated from traditional Greek yoghurt[J]. Dairy Science & Technology, 1995, 3(3):259-263.
- [24] OTT A, GERMOND J E, BAUMGARTNER M, et al. Aroma comparisons of traditional and mild yogurts: Headspace gas chromatography quantification of volatiles and origin of α -diketones[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(6):2 379-2 385.
- [25] MOLIMARD P, SPINNLER H E. Review: Compounds involved in the flavor of surface mold-ripened cheeses: origins and properties[J]. Journal of Dairy Science, 1996, 79(2):169-184.
- [26] SUDUN, WULIJIDELIGEN, ARAKAWA K, et al. Interaction between lactic acid bacteria and yeasts in airag, an alcoholic fermented milk[J]. Animal Science Journal, 2013, 84(1):66-74.
- [27] 叶茵霜.电子鼻技术在花生品质中的初步应用研究[D].杭州:浙江大学,2012.