

# 酸奶中主要挥发性风味成分的分析

江苏农学院 王 杰 余碧玉 唐中道 刘兴照

**摘要:** 本文就酸奶在不同的原料、配比和发酵条件下主要风味成分——乙醛和双乙酰的含量进行了分析, 表明乙醛和双乙酰的含量与发酵时间及非脂乳固体含量有关。

## 前 言

酸奶作为一种发酵乳制品, 不仅营养丰富, 而且具有乐于为广大消费者所接受的良好风味。前文<sup>[1]</sup>曾证实对酸奶特有的风味起重要作用的乙醛和双乙酰是在酸奶的制备过程中产生的。在酸奶的制备过程中, 乳酸发酵产生了乳酸和其它微量副产物, 后者主要是指羰基化合物、挥发性脂肪酸和一些醇类。其中, 乳酸赋予酸奶一定的酸度和凉爽的口感, 而羰基化合物则构成了酸奶特有的、愉快的风味。这些挥发性风味物质部分来自于牛奶的发酵, 部分来自于牛奶成分的热降解<sup>[2]</sup>。本文就酸奶在不同的原料、配比和发酵条件下主要风味成分——乙醛和双乙酰的定性、定量分析进行了初步探讨, 其目的在于弄清影响乙醛和双乙酰含量的因素, 指导和帮助酸奶生产工艺的改进和成品质量的提高。

## 实验材料和方法

### 一、实验材料

#### 1. 主要仪器

(1) 真空蒸馏装置

(2) K-D 浓缩仪

(3) GC-9A 气相色谱仪附 C-R 3A 数据处理系统。

#### 2. 主要试剂

(1) 溶剂: 乙醚(A、R)(重蒸)

(2) 色谱标准样品: 双乙酰(GP)(E, Merck 公司进口分装); 乙醛(由三聚乙醛解聚, 详见实验方法1)。

### 3. 酸奶样品

(1) 酸奶生产工艺流程: 原料乳的标准化<sup>[1]</sup>→加热至 90~95°C 保温 5 min→冷却至 42°C→接种 2% 发酵剂→42°C 培养 2.5~3.0 hr→5°C 冷藏。

(2) 菌种特点: 采用嗜热链球菌与保加利亚乳酸杆菌, 比例 1:1。

(3) 原料乳组成及发酵条件:

表1 原料乳组成及发酵条件

项目 样 品	加糖量 (%)	奶 粉		水含量 (%)	发酵条件		总量 (g)
		品种	含量 (%)		温度 (°C)	时间 (hr)	
I	8	脱脂	10	90	42	3	3500
II	/	脱脂	10	90	42	3	3500
III	8	全脂	10	90	42	3	3500
IV	/	脱脂	10	90	42	2.5	3500

## 二、实验方法

### 1. 三聚乙醛的解聚<sup>[3]</sup>

将 500ml 三聚乙醛置 1000ml 圆底烧瓶中加入 2 ml 浓  $H_2SO_4$  及数粒沸石, 分馏(分馏柱顶端温度控制在 30°C 以下), 冰水冷凝, 接受瓶置冰盐浴中(-10°C), 解聚完毕, 将所收集的乙醛密封置于低温(-20°C)冰箱中贮存备用。

2. GC(气相色谱)分析样品的制备, 取酸奶样品(四只样品处理相同)置于 5l 的三颈烧瓶中, 装好真空蒸馏装置, 用连有调压变压器的电热套加热, 控压于 170v 左右, 超级恒温水浴输入 0°C 左右的冷却水, 蒸馏装置与真空系统相接, 真空度调节于 500mmHg 左右, 接受瓶置于 -10°C 的冰盐浴中, 约经 3 hr 收集得蒸馏液约 1000ml 后停止蒸馏, 蒸馏液有浓郁的酸奶香气。该蒸馏液用 100ml 重蒸乙醚复盖, 加 NaCl(A、R)至饱和, 再用乙醚于具 Teflon 活塞的分液漏斗中萃取五次(5×50ml)。合并

醚相, 用 10% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (A. R) 溶液洗涤三次 ( $3 \times 50\text{ml}$ ), 所得醚相 (即为非酸类组分) 用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (A. R) 5 g 干燥 (置冰箱中 3~4 hr), 最后经过滤用 K-D 浓缩器减压浓缩至 2 ml, 再经氮气顶吹至 1 ml 供分析测定用。

### 3. 乙醛及双乙酰的 GC 含量分析

(1) 双乙酰分析的色谱条件: PEG-20M;  $\phi 0.2\text{mm} \times 25\text{m}$  (毛细管柱); FID 检测器; 程序升温: 初始温度  $70^\circ\text{C}$  保持 5 min, 然后以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $100^\circ\text{C}$ , 保持 10 min; 气化室温度  $200^\circ\text{C}$ ;  $\text{N}_2$  流速  $50\text{ml}/\text{min}$ ;  $\text{H}_2$  流速  $60\text{ml}/\text{min}$ ; 空气流速  $160\text{ml}/\text{min}$ ; 尾吹  $50\text{ml}/\text{min}$ 。

(2) 乙醛分析的色谱条件: 气化室温度  $50^\circ\text{C}$ ; 柱温  $30^\circ\text{C}$ ; 余同上。

#### (3) 定性定量分析

a. 定性方法: 分别取标准样品和分析样品各 1  $\mu\text{l}$ , 在相同条件下分别进样, 测定目的物的绝对保留值, 用标准样品峰的保留值与分析样品中的峰核对, 然后于分析样品中加入标准样品, 观察峰高或峰面积的变化, 由此确定分析样品中的目的物峰。

b. 定量方法: 采用外标法定量, 具体计算公式如下:

$$\text{含量}(\mu\text{g}/\text{g}) = \frac{\text{样品峰面积}}{\text{标准峰面积}} \times \text{标准含量} \times \frac{\text{浓缩液体积}}{\text{进样量}} \times \frac{1}{\text{样品总量}}$$

## 结果与讨论

乙醛和双乙酰的含量是酸奶风味的主要指标, 是酸奶区别于消毒奶的标准, 根据有关消毒奶的风味成分的调查可知, 消毒奶不含或基本不含有乙醛和双乙酰<sup>[1]</sup>。有关学者认为如果酸奶中乙醛含量少于  $7 \mu\text{g}/\text{g}$ , 那么就不能称其为酸奶了<sup>[2]</sup>。一般条件下, 乙醛和双乙酰的含量分别为  $23.0 \sim 41.0 \mu\text{g}/\text{g}$  和  $0.9 \mu\text{g}/\text{g}$  以上 ( $\text{pH} = 4.0 \sim 4.4$  时)<sup>[4]</sup>, 本文测定的多次结果均在此范围内, 如表二所示。

既然乙醛和双乙酰的含量是酸奶风味的重要指示, 那么无论从科学的意义上或是从指导生产的意义上来说, 弄清乙醛和双乙酰产生的

表 2 乙醛和双乙酰的含量 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )

样 品	I	II	III	IV
乙 醛	39.10	30.52	17.45	15.49
双乙酰	2.52	3.03	1.68	2.71

根源 (即生源学) 及其影响因素是关键所生。

比较表一和表二可知, 样品 II 和 IV 除发酵时间不同外, 其余条件均同。但 IV 的乙醛和双乙酰的含量都比 II 少, 特别是乙醛。笔者认为这是由混合菌种二者间的共生作用引起的: 开始是保加利亚乳酸杆菌利用糖源生成缬氨酸, 进而生成双乙酰, 然后又促使嗜热链球菌生成乙醛, 另外, 乳糖转化为目的产物都需要一定的时间, 所以发酵 2.5 hr 是不能满足要求的, 只有在 3 hr 后各成分才基本恒定。

通过样品 III 和 I 的比较可知, 样品 III 采用了全脂乳, 而 I 为脱脂乳, III 的目的物含量远不如 I。调查乙醛和双乙酰的生源发现: 在酸奶的制备过程中, 乙醛含量的增加比其它挥发性风味物质更为显著, 它是在后熟 5 hr 后开始增加的, 直到其酸度达  $110^\circ\text{T}$  以后才基本恒定, 当然, 不同的菌种有其特异性, 乙醛主要是由乳糖的氧化和部分氨基酸转化而来的, 在此过程中保加利亚乳酸杆菌起主要作用。双乙酰也是在后熟过程中产生的, 主要由柠檬酸转化而来, 在适宜环境下, 乳糖也可转化为双乙酰, 与乙醛不同, 嗜热链球菌对双乙酰的生成起主导作用<sup>[1,4]</sup>。由此可以推断, 样品 III 的目的物含量低于 I 的原因是由非脂乳固体含量决定的, 样品 I 非脂乳固体含量高于样品 III, 乳糖的相对含量也较高。

样品 I 和 II 的差别在于加糖与否, 三者的测定结果虽稍有差别, 但不甚明显, 这与上述讨论是一致的, 蔗糖在酸奶的发酵过程中难于转化为双乙酰和乙醛。

本文只对酸奶中主要风味成分乙醛和双乙酰进行了分析比较, 其它对风味起衬托作用的成分未予详细观察, 此外, 尚有其它因素也会影响乙醛和双乙酰的含量, 有待进一步分析比较。

### 参 考 文 献

- (1) 谢继志, 王杰等, 《食品与发酵工业》2.32. (1988)  
(2) Jeremija Lj Rasic & Joseph A Kurmann, Yoghurt Scientific Grounds, Technology, Manufacture and

Preparation (1978)

- (3) Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 417 (4th edition) (1978)  
(4) A. Y. Tamime & R. K. Robinson, Yoghurt Science and Technology. (1985).

## 植 酸 锌 含 锌 量 测 定

湖南省安乡县卫生防疫站 汤国安

### 提 要

将样品消化后, 以锌标准液——亚铁氰化钾反滴定法测定植酸锌含锌量。所需仪器及试剂简单, 操作快速。平均回收率 99%, 变异系数 0.016, 最低检出量锌 1 mg。

锌是生物必需元素。人体, 特别是儿童易产生锌不足而影响健康。在各种补锌盐类中, 植酸锌(肌醇六磷酸锌盐)安全无毒、稳定无异味、有改善食品风味和抗氧化等作用, 无论作为补锌的食品强化剂或制剂, 都有显著的优点。但植酸锌因不同的生产原料和生产工艺, 含锌量有较大差异, 必须准确了解其含锌量才能使用。常用的测锌如原子吸收、双硫脲法等, 为高灵敏微量分析, 对于锌为百分含量的植酸锌, 反而易产生误差, 且设备和条件要求高, 一般生产单位难以采用。笔者参阅有关资料进行多次试验, 总结出以下简单、准确的测定方法。

### 一、原理:

在一定温度、酸度和保护剂的条件下, 锌离子与亚铁氰化钾生成不溶沉淀。过量的亚铁氰化钾以锌标准液反滴定, 在含铁氰化钾的溶液中, 使二苯胺变为蓝紫色而指示终点。

### 二、试剂:

所用试剂均为分析纯, 试验用水为普通蒸馏水。

1. 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$  95~98%)
2. 硝酸( $\text{HNO}_3$  65~68%)
3. 过硫酸铵( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )

4. 硫酸铵( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )

5. 焦磷酸钠( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )

6. 1%铁氰化钾: 称取 1 g 铁氰化钾( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ )加水 100ml 溶解, 储于棕色瓶中。

7. 1%二苯胺: 称取 1 g 二苯胺( $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ )加浓硫酸 100ml 溶解。

8. 亚铁氰化钾液: 称取 12g 亚铁氰化钾( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )与 0.2g 无水碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 同溶于 1000ml 水中, 储于棕色瓶内。

9. 锌标准液: 精密称取 13.1939g 硫酸锌( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )或 3.000g 锌粉于烧杯中, 加水 100ml, 慢慢加入硫酸 28ml, 搅拌溶解冷却后移入容量瓶中加水定容至 1000ml, 此液 1ml $\approx$  3.000mgZn

### 三、测定:

1. 精密称取样品约 0.2g(含 Zn<60mg)于 150ml 锥形烧瓶中, 如硫酸 1.5ml, 硝酸 5 ml, 置通风处加热消化至出现  $\text{SO}_3$  白烟, 此时残液色泽如很深(消化不完全)则逐滴加入硝酸, 至消化完全冒白烟为止。待冷后加水 50ml 为“样瓶”。

2. 另取 150ml 锥形烧瓶一只, 加锌标准液 10.0ml, 水 40ml, 硫酸 1 ml 为“标瓶”。

3. 以下步骤“样瓶”与“标瓶”同样操作:

(1) 加过硫酸铵 0.5g, 电炉上煮沸 1 分钟, 取下加硫酸铵和焦磷酸钠各 1 g, 摇匀。

(2) 冷至 60°C, 加 1%铁氰化钾 4 滴及 1%二苯胺 2 滴, 以亚铁氰化钾液滴定至蓝紫色消失后再多加约 4 ml, 此时溶液为混浊黄绿色。

(3) 静置 2 分钟, 用锌标准液滴定至刚显