

# 水牛乳双皮奶制备过程中风味物质变化分析

蓝虹<sup>1</sup>, 许丁允<sup>1</sup>, 罗西尔<sup>1</sup>, 李川<sup>1</sup>, 崔奎青<sup>1</sup>, 李玲<sup>2</sup>, 刘庆友<sup>1</sup>, 曾新安<sup>3</sup>, 祁昊<sup>1\*</sup>

(1. 佛山大学动物科技学院, 广东省动物分子设计与精准育种实验室, 广东佛山 528225)

(2. 中国农业科学院广西水牛研究所, 广西南宁 530001) (3. 佛山大学食品科学与工程学院, 广东佛山 528225)

**摘要:** 为了解双皮奶 (Double-Layer Steamed Milk Custard, DLSMC) 制备过程中挥发性化合物变化, 利用电子鼻和顶空-气相色谱-离子迁移谱 (Headspace-Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry, HS-GC-IMS) 解析四个关键阶段 (原料阶段-A组、煮沸阶段-B组、摊皮阶段-C组、炖奶阶段-D组) 的挥发性物质。结果表明, 甲基类与醇、酮、醛类化合物是不同阶段之间极显著差异的挥发性成分 ( $P<0.01$ )。HS-GC-IMS 共鉴定出 38 种化合物, 包括酯类、醇类、酮类、醛类、醚类、酸类和吡嗪类衍生物。主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA) 和偏最小二乘判别分析 (Partial Least Squares Discriminant Analysis, PLS-DA) 反映煮沸阶段和炖奶阶段是挥发性化合物变化的主要阶段。煮沸阶段 (B组) 可显著减缓原料乳中 1-戊醇的不良风味 ( $P<0.05$ ), 同时提高 2-丁酮、2-丁醇、二甲基硫醚等化合物含量 ( $P<0.05$ )。炖奶阶段 (D组) 中 2-戊酮、2-庚酮、丙酮和二烯丙基二硫醚的显著增加 ( $P<0.05$ )。双皮奶最终形成草香味、油脂味、果香味、奶香味、甜香味、黄油味、水果味、烤坚果味的风味特征。该研究揭示双皮奶制备过程中挥发性化合物的含量变化规律, 为解析其风味特征的形成提供理论基础。

**关键词:** 水牛乳; 双皮奶; 风味物质; 电子鼻; 顶空-气相色谱-离子迁移谱

文章编号: 1673-9078(2026)2-265-277

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.2.1756

## Analysis of the Changes in Flavor Substances during the Preparation of Double-layer Steamed Milk Custard from Buffalo Milk

LAN Hong<sup>1</sup>, XU Dingyun<sup>1</sup>, LUO Xier<sup>1</sup>, LI Chuan<sup>1</sup>, CUI Kuiqing<sup>1</sup>, LI Ling<sup>2</sup>,

LIU Qingyou<sup>1</sup>, ZENG Xin'an<sup>3</sup>, QI Hao<sup>1\*</sup>

(1.College of Animal Science and Technology, Foshan University, Guangdong Provincial Key Lab of Animal Molecular Design and Precise Breeding, Foshan 528225, China)

(2.Guangxi Buffalo Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Nanning 530001, China)

(3.College of Food Science and Engineering, Foshan University, Foshan 528225, China)

**Abstract:** The changes in volatile compounds during the preparation of double-layer steamed milk custard (DLSMC) were investigated in this study. Volatile substances at four key stages of the preparation process, namely the raw material stage (group A), boiling stage (group B), skin separation stage (group C), and steaming stage (group D), were analyzed using an electronic nose and headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS). The analysis identified methyl compounds, alcohols, ketones, and aldehydes as volatile components with highly significant differences across the stages ( $P<0.01$ ). Meanwhile,

引文格式:

蓝虹,许丁允,罗西尔,等.水牛乳双皮奶制备过程中风味物质变化分析[J].现代食品科技,2026,42(2):265-277.

LAN Hong, XU Dingyun, LUO Xier, et al. Analysis of the changes in flavor substances during the preparation of double-layer steamed milk custard from buffalo milk [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(2): 265-277.

收稿日期: 2024-11-24; 修回日期: 2025-02-13; 接受日期: 2025-02-14

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2023YFD2000701); 广东省普通高校创新团队项目 (2022KCXTD029)

作者简介: 蓝虹 (1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 乳及乳制品营养成分和风味形成机制研究, E-mail: honglan1909@163.com

通讯作者: 祁昊 (1994-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 畜禽经济性状形成的生理生化研究, E-mail: qihao77@fosu.edu.cn

HS-GC-IMS identified 38 compounds, including esters, alcohols, ketones, aldehydes, ethers, acids, and pyrazine derivatives. Principal component analysis (PCA) and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) indicated that the changes in volatile compounds were primarily attributed to the boiling and steaming stages. During the boiling stage (B group), the unpleasant flavor of 1-pentanol in raw buffalo milk was significantly ameliorated ( $P<0.05$ ), while the levels of 2-butanone, 2-butanol, and dimethyl sulfide were significantly increased ( $P<0.05$ ). In the steaming stage (group D), the levels of 2-pentanone, 2-heptanone, acetone, and diallyl disulfide were significantly increased ( $P<0.05$ ). Ultimately, flavor characteristics, such as grassy, oily, fruity, milky, sweet, buttery, fruity, and roasted-nut aromas, were formed in the DLSMC. The present study revealed changes in volatile compounds during the DLSMC preparation process and provided a theoretical basis for elucidating the mechanisms underlying its flavor characteristics.

**Key words:** buffalo milk; double-layer steamed milk custard; flavor substances; electronic nose; headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry

双皮奶 (Double-Layer Steamed Milk Custard, DLSMC) 起源于广东佛山顺德, 享有“广东甜品之王”等美誉<sup>[1,2]</sup>。作为顺德烹调技艺三大系列的重要组成部分, 双皮奶制作技艺于 2018 年被列入广东省第七批省级非物质文化遗产代表性项目名录。目前, 关于双皮奶的研究主要集中在制作工艺优化及开发融合新元素的双皮奶等方面。例如, 刘雪源等<sup>[3]</sup>通过单因素实验和响应面设计优化原料添加量, 此外, 还有研究猴头菇与胡萝卜双皮奶、红豆双皮奶等新口味, 以提高传统双皮奶的风味和营养价值<sup>[2,4]</sup>。但大多数研究以人工感官评价技术评估双皮奶的品质, 而缺乏对其风味的解析。

风味的优劣是影响消费者购买的重要因素之一, 水牛乳中丰富的脂肪酸和氨基酸等代谢物不仅是影响风味的前体物质<sup>[5]</sup>, 还是乳制品风味形成的基础。水牛乳中富含酮类、醛类和酯类等风味化合物, 为其赋予奶香、甜香等香气<sup>[6]</sup>。此外, 水牛乳因高脂肪和高蛋白质的特点<sup>[7]</sup>, 在乳产品加工中比其他乳源更适合生产高乳脂奶制品<sup>[8]</sup>。先前的研究发现不同乳源之间存在风味差异, 三甲胺、丙醇、1-戊醇、2-甲基吡啶和 2-丁酮五种差异性风味物质在 15 个不同品种乳汁的风味中起关键作用<sup>[9]</sup>。王姣等<sup>[10]</sup>通过对比水牛乳和牛乳制作的马苏里拉奶酪, 发现不同原料乳制备的奶酪在挥发性成分上存在显著差异。乳制品风味不仅受到原料乳种类的影响, 还与其制作工艺有关。煮沸和炖奶是双皮奶工艺优化的主要研究对象<sup>[3,4]</sup>, 其涉及的加热处理能够引起物理化学变化, 包括微生物杀灭、脂肪酸氧化降解、美拉德反应和蛋白质热变性等, 这些变化通过影响风味前体进而改变挥发性化合物的组成<sup>[11]</sup>。挥发性化合物的检测技术主要包括电子鼻 (Electronic Nose)、气相色谱-离子迁移谱联用 (Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry, GC-IMS)、固相微萃取与气相色谱-质谱联用 (Solid Phase Micro

Extraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, SPME-GC-MS), 全二维气相色谱飞行时间质谱联用 (Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry, GC×GC-TOF-MS) 等<sup>[12]</sup>。电子鼻可获取挥发性化合物的整体信息, 具有快速、便捷等优点, 但无法识别具体的化合物。GC-IMS 不仅能够检测挥发性化合物, 还具有无需前处理、灵敏度高、操作简便等优势。电子鼻和 GC-IMS 已广泛应用于乳及乳制品的风味物质检测, 牛乳掺假鉴定等方面<sup>[13,14]</sup>。该研究利用电子鼻和顶空-气相色谱-离子迁移谱 (Headspace-Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry, HS-GC-IMS) 检测双皮奶制备过程中的挥发性化合物, 旨在解析双皮奶制备过程中挥发性化合物成分及变化, 并结合主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA)、偏最小二乘判别分析 (Partial Least Squares Discriminant Analysis, PLS-DA) 及相对气味活度 (Relative Odor Activity Value, ROAV) 全面描述制备过程的风味特征变化, 以期在传统双皮奶制备工艺优化及加工过程的品质评价提供理论支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

鲜水牛乳 (当天现挤冷链运输的水牛乳), 购自广东省佛山市民信老铺, 购买后于 4 h 内低温运输回实验室保存备用。鸡蛋, 购自正大蛋业 (广西) 有限公司; 白砂糖, 购自广东省佛山市当地超市; 2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮 (C4~C9) 混合标准品 (浓度 0.001%), 购自海能未来技术集团股份有限公司。

PEN3 便携式电子鼻设备, 德国 AIRSENSE Analytics 公司, 并配备 10 个传感器, 其检测对象如

表 1 所示<sup>[15]</sup>。G.A.S.FlavourSpec 气相-离子迁移谱联用仪，德国 G.A.S. 公司。

表 1 电子鼻传感器阵列及其检测对象  
Table 1 Electronic nose sensor arrays and their detection objects

| 传感器名称 | 检测对象       |
|-------|------------|
| W1C   | 芳香成分、苯类    |
| W5S   | 氮氧化合物      |
| W3C   | 氨          |
| W6S   | 氢化物        |
| W5C   | 短链烷烃芳香类化合物 |
| W1S   | 甲基类        |
| W1W   | 硫化物        |
| W2S   | 醇、酮、醛      |
| W2W   | 有机硫化物      |
| W3S   | 长链烷烃       |

1.2 实验方法

1.2.1 双皮奶的制作技艺及样品采集

参照佛山市非物质文化遗产数据库双皮奶制作技艺，确定制作流程如下，并在 4 个关键阶段采集样品。  
原料阶段（A 组）：新鲜水牛乳→煮沸阶段（B 组）：沸水条件下隔水蒸 10 min→摊皮阶段（C 组）：25℃冷却 30 min，表面形成奶皮，用筷子在奶皮前后戳洞，倒出水牛乳，碗底留下奶皮→炖奶阶段（D 组）：加入鸡蛋液和糖混合均匀后过 80 目网筛，清除杂质，回填至留有奶皮的碗中后在沸水条件下隔水蒸 20 min，得到双皮奶。

1.2.2 电子鼻检测挥发性化合物类别

完成电子鼻仪器预热与校准后，将 5 g 样品放置在 50 mL 顶空玻璃瓶中，在 40℃水浴锅中孵育 20 min，室温平衡 30 min，随后采用顶空注入法进行样品测定，每个分组重复三次。分析程序：清洗时间 60 s、归零时间 5 s、准备时间 5 s、顶空采集时间为 180 s，测试流量为 300 mL·min<sup>-1</sup>。

1.2.3 顶空-气相色谱-离子迁移谱检测挥发性化合物成分

参照 Zhao 方法<sup>[16]</sup>利用 HS-GC-IMS 检测样品的风味物质。2 g 样品收集到 20 mL 顶空样品瓶中，振摇器设置 500 r·min<sup>-1</sup>，80℃条件下孵育 20 min，顶空进样针（85℃）刺穿顶空瓶顶部硅胶垫，注入深度为 35.0 mm，采样深度为 15.0 mm，以 30 mL·min<sup>-1</sup> 的流量自动进样，进样量为 500 μL。进样针温度保持 85℃，采用 MXT-WAX 色谱柱（1 μm，30 m×0.53 mm，美国瑞斯泰康），柱温为 60℃，载气为 N<sub>2</sub>（纯度≥99.999%）。初始载

气流量为 2 mL·min<sup>-1</sup>，0~2 min 内保持不变，2~10 min 线性增加到 10 mL·min<sup>-1</sup>，10~20 min 进一步增至 100 mL·min<sup>-1</sup>，在 20~30 min 增加到 150 mL·min<sup>-1</sup>，总分析时间为 30 min。漂移气流量设置为 150 mL·min<sup>-1</sup>，柱温设定为 60℃，每个分组重复三次。保留指数（Retention Index, RI）根据混合物标准品（C4~C9 酮）绘制的色谱柱修正曲线计算。

1.2.4 相对气味活度值的计算

利用 HS-GC-IMS 检测样品的信号峰体积，作为挥发性化合物的相对含量，参照 Zhang 等<sup>[17]</sup>的公式计算挥发性化合物的相对气味活度（ROAV）值。定义对样品风味贡献最大的挥发性化合物的 ROAV 值为 100，其他挥发性化合物的 ROAV 值按以下公式计算。当 ROAV≥1 时，认为该挥发性化合物对样品风味有贡献作用；当 0.1≤ROAV<1 时，则认为该化合物对样品风味有修饰作用。

$$B = \frac{C_i}{T_i} \times \frac{T_{stan}}{C_{stan}} \times 100\%$$

(1)

式中：  
B——相对气味活度（ROAV）值，%；  
C<sub>i</sub>——挥发性化合物的相对含量，%；  
C<sub>stan</sub>——对样品风味贡献最大组分的相对含量，%；  
T<sub>i</sub>——挥发性化合物的相对含量阈值，μg·kg<sup>-1</sup>；  
T<sub>stan</sub>——对样品风味贡献最大组分的阈值，μg·kg<sup>-1</sup>。

1.3 数据处理

利用电子鼻配套软件 Winmuster 分析仪器测定时间为 60~62 s 的传感器响应数值。主成分分析（PCA）和偏最小二乘判别分析（PLS-DA）由 SIMCA 14.1 软件完成。HS-GC-IMS 测定数据采用 LAV 软件（Version 2.2.1）和 GC×IMS Library Search（Version 1.0.3）分析。在 GC-IMS 数据库检索采用二维交叉定性方法进行定性分析。通过比对数据库的保留指数（RI）和迁移时间（Drift Time, DT），检索定性相应的挥发性化合物。数据统计分析使用 SPSS Statistics（R26.0.0.2）软件，采用方差分析（ANOVA）评估显著性，差异显著性以 P<0.05 作为判断标准。ROAV 值计算通过 Microsoft Excel 2016 软件完成。

2 结果与讨论

2.1 电子鼻检测双皮奶制备过程风味物质种类变化

2.1.1 主成分分析组间风味差异

主成分分析（PCA）可以整合多个传感器的响应

信息,并以新变量的形式在更低维度的空间下展示数据特征<sup>[18]</sup>。主成分分析得分图(图1)显示前两个主成分的贡献率总和为87.4%,有效地反映了样本的整体数据特征。从空间分布上来看,A组(原料阶段)、B组(煮沸阶段)、C组(摊皮阶段)的距离相近,表明这三组样品的挥发性物质轮廓相似。然而,第一主成分(PC1)可以区分A组、B和C两组、D组三个部分,可解释度高达77.2%。B组、C组两组之间部分响应值重叠,B组(煮沸阶段)和C组(摊皮阶段)的差异体现在第二主成分上(PC2),可解释度为10.2%。相比之下,D组(炖奶阶段)的空间位置明显区别于前三组,表现出独特的风味轮廓,这可能与炖奶过程中鸡蛋和糖的加入以及加热处理引起的挥发性物质明显变化有关<sup>[11]</sup>。结果表明,PCA能够有效地区分双皮奶制备过程的不同阶段,其中煮沸阶段和炖奶阶段是挥发性物质变化的主要阶段,而摊皮阶段对挥发性物质变化的影响较小。

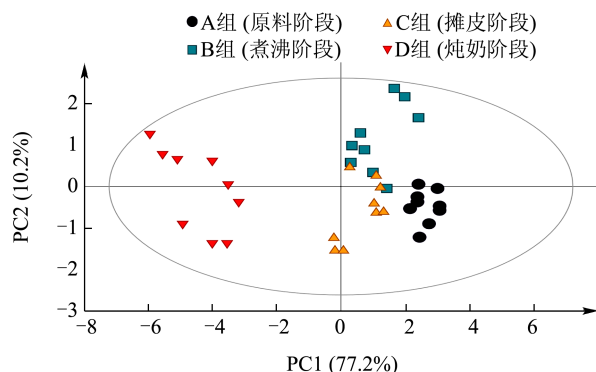


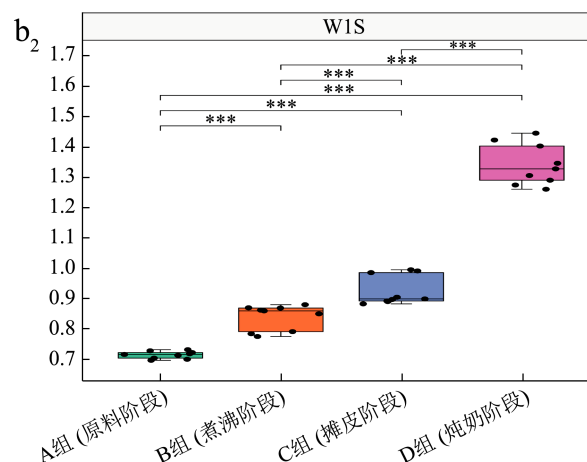
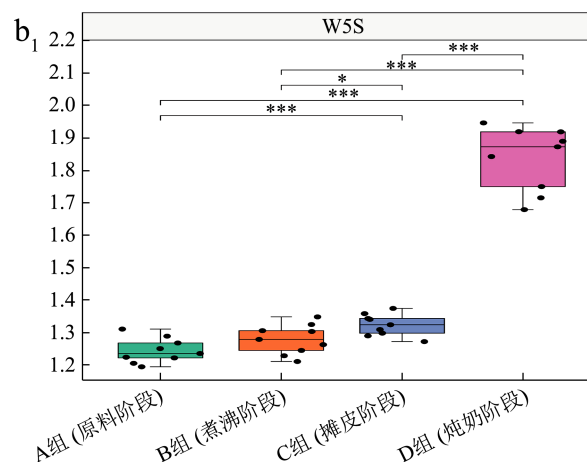
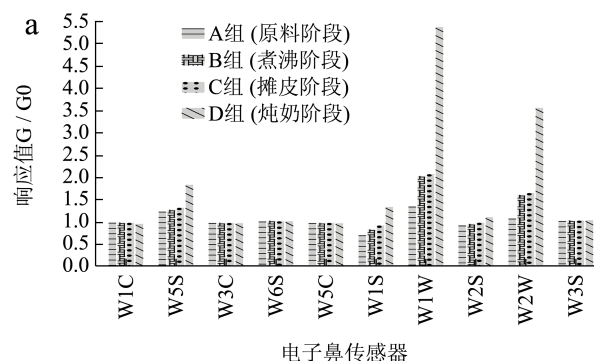
图1 主成分分析得分图

Fig.1 Score plot of principal component analysis (PCA)

### 2.1.2 电子鼻传感器对不同挥发性风味物质的响应信号强度

结果图2展示了电子鼻传感器对不同阶段样品的响应强度,表明样品含有复杂的气味成分并反映了双皮奶制备过程中挥发性物质的动态变化。如图2a所示不同分组间的气味差异主要体现在W5S、W1S、W1W、W2S、W2W传感器。进一步分析发现(图2b),传感器对应的氮氧化合物、甲基类、硫化物、醇类,酮类和醛类、有机硫化物的含量在制作过程中逐渐增加并在D组(炖奶阶段)中达到最高。W1W(对硫化物敏感)和W2W(对有机硫化物敏感)的响应强度在A组(原料阶段)与B组(煮沸阶段)、C组(摊皮阶段)与D组(炖奶阶段)之间存在极显著差异( $P<0.01$ ),B组(煮沸阶段)与C组(摊皮阶段)之间无明显差异( $P>0.05$ ),含硫化化合物的变化可能与煮沸阶段和

炖奶阶段的加热相关。牛乳中含硫氨基酸(如半胱氨酸)加热后暴露巯基并发生Strecker降解产生含硫化化合物,呈现蒸煮风味<sup>[19,20]</sup>。不同阶段间的甲基类化合物,醇类,酮类和醛类物质具有极显著差异( $P<0.01$ ),是导致不同阶段之间风味差异的重要成分。水牛乳体系中含有丰富营养成分,在加热和氧气的作用下容易发生热氧化反应,导致分子结构改变或降解,而热氧化产生的醛类、酮类和醇类化合物显著影响乳及乳制品的风味<sup>[15]</sup>。



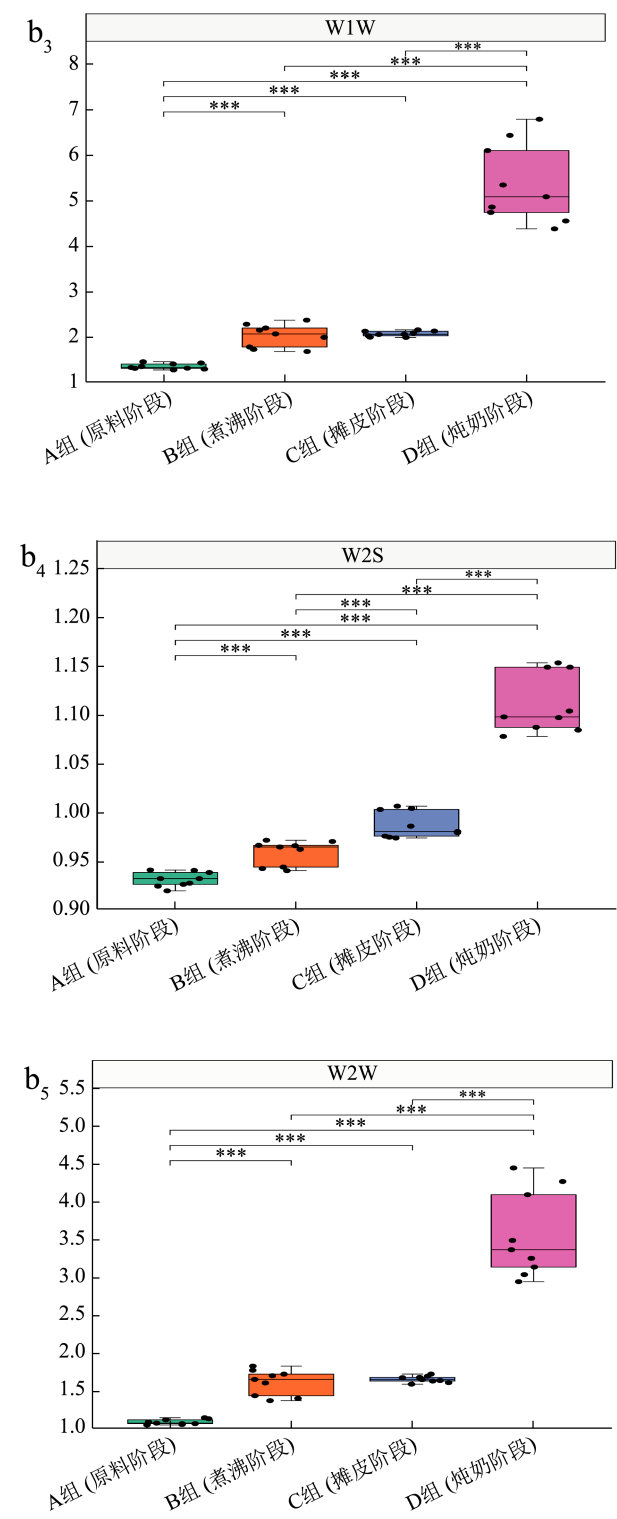


图2 电子鼻传感器对样品挥发性化合物的响应值

Fig.2 Response values of electronic-nose sensors to volatile compounds in samples

注：(a) 电子鼻传感器响应值柱形图；(b) 电子鼻传感器响应值箱线图。

## 2.2 顶空-气相色谱-离子迁移谱分析双皮奶制作过程风味物质成分变化

### 2.2.1 HS-GC-IMS检测结果

3D 地形图（图 3a）结合迁移时间（DT）、保留时间（Retention Time, RT）和信号峰浓度，全面展示双皮奶制备过程中挥发性物质成分的动态变化。结果可见，不同阶段样品的信号峰位置及体积存在显著差异，表示样品的挥发性物质随着加工的进行而变化。二维差异报告图（图 3b）显示，双皮奶制备过程中挥发性物质的保留时间主要集中在 200~1 200 s 之间。其中，A 组（原料阶段）的挥发性物质信号峰分布在 200~800 s 之间；与 A 组相比，B 组（煮沸阶段）的差异挥发性物质信号峰集中分布在 200~450 s 之间，C 组（摊皮阶段）与 B 组（煮沸阶段）的差异挥发性物质信号峰分布较为相似。D 组（炖奶阶段）的差异信号峰与 C 组（摊皮阶段）相比变化较为明显，红色斑点增多且颜色更深，说明在所有制备阶段中，炖奶阶段与原料阶段的差异最明显，在炖奶过程中有多种挥发性物质的含量增加。

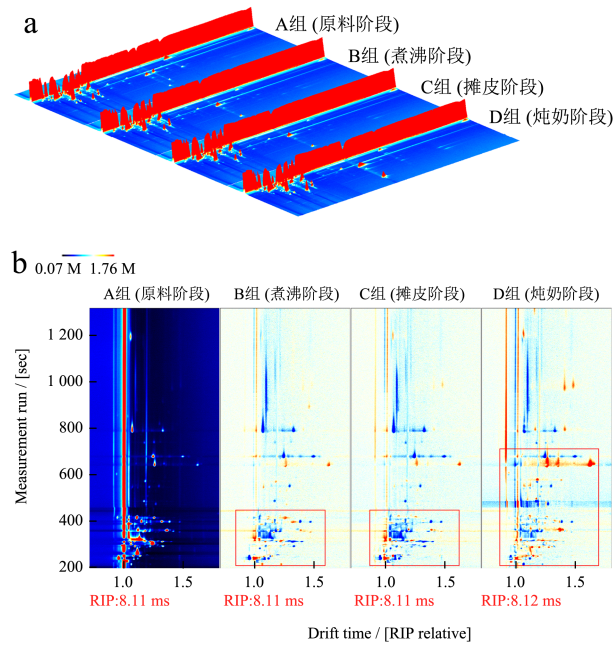


图3 HS-GC-IMS 检测挥发性物质结果

Fig.3 Results of volatile compound detection by HS-GC-IMS

注：(a) 3D 地形图：信号峰横坐标表示挥发性物质的迁移时间，纵坐标表示保留时间，信号峰体积表示其挥发性物质的浓度。(b) 二维差异报告图：反应离子峰（Reactive Ion Peak, RIP）两侧的颜色斑点是物质的响应信号峰，其颜色深浅显示物质浓度。以 A 组为对照，蓝色斑点指风味化合物含量低于 A 组数值，红色斑点则表示高于 A 组数值。

表 2 双皮奶制作过程的挥发性物质信号峰

| Table 2 Signal peaks of volatile compounds in the production of double-layer steamed milk custard |           |                                               |         |       |        |        |         |                                  |                                 | 相对含量                            |                                 |  |  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------|---------|-------|--------|--------|---------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|--|
| 序号                                                                                                | 化合物       | 化学式                                           | CAS 号   | 分子量   | 保留指数   | 保留时间/s | 迁移时间/ms | A 组 (原料阶段)                       | B 组 (煮沸阶段)                      | C 组 (摊皮阶段)                      | D 组 (炖奶阶段)                      |  |  |
| 1                                                                                                 | 1         | /                                             | /       | /     | 748.40 | 212.52 | 1.23    | 31.38 ± 3.08 <sup>a</sup>        | 125.17 ± 3.46 <sup>b</sup>      | 52.30 ± 1.35 <sup>c</sup>       | 39.78 ± 1.51 <sup>d</sup>       |  |  |
| 2                                                                                                 | 二甲基硫醚     | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S               | C75183  | 62.1  | 773.70 | 224.85 | 0.96    | 134.62 ± 6.28 <sup>a</sup>       | 190.90 ± 13.04 <sup>b</sup>     | 166.69 ± 2.63 <sup>c</sup>      | 150.18 ± 11.80 <sup>ac</sup>    |  |  |
| 3                                                                                                 | 2-甲基丙醛    | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O               | C78842  | 72.1  | 798.40 | 237.57 | 1.09    | 321.51 ± 78.75 <sup>a</sup>      | 267.22 ± 40.81 <sup>a</sup>     | 221.19 ± 19.68 <sup>a</sup>     | 205.71 ± 97.75 <sup>a</sup>     |  |  |
| 4                                                                                                 | 2         | /                                             | /       | /     | 815.60 | 246.86 | 1.18    | 40.91 ± 10.14 <sup>a</sup>       | 39.34 ± 3.38 <sup>a</sup>       | 37.36 ± 1.42 <sup>a</sup>       | 87.36 ± 9.00 <sup>b</sup>       |  |  |
| 5                                                                                                 | 丙醛        | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O               | C123386 | 58.1  | 822.20 | 250.51 | 1.14    | 366.49 ± 57.71 <sup>a</sup>      | 474.14 ± 60.86 <sup>b</sup>     | 414.36 ± 25.71 <sup>ab</sup>    | 859.63 ± 43.17 <sup>c</sup>     |  |  |
| 6                                                                                                 | 甲酸乙酯      | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | C109944 | 74.1  | 822.90 | 250.90 | 1.08    | 909.70 ± 100.70 <sup>a</sup>     | 1 078.21 ± 58.67 <sup>b</sup>   | 1 021.30 ± 40.49 <sup>ab</sup>  | 1 284.17 ± 21.43 <sup>c</sup>   |  |  |
| 7                                                                                                 | 3         | /                                             | /       | /     | 827.10 | 253.26 | 1.20    | 44.29 ± 3.41 <sup>a</sup>        | 25.28 ± 2.01 <sup>b</sup>       | 22.89 ± 1.09 <sup>b</sup>       | 70.71 ± 2.21 <sup>c</sup>       |  |  |
| 8                                                                                                 | 丙酮        | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O               | C67641  | 58.1  | 854.50 | 269.19 | 1.12    | 15 417.52 ± 434.31 <sup>ab</sup> | 15 050.34 ± 582.04 <sup>a</sup> | 14 540.19 ± 445.12 <sup>a</sup> | 16 091.15 ± 403.21 <sup>b</sup> |  |  |
| 9                                                                                                 | 4         | /                                             | /       | /     | 881.50 | 285.91 | 1.20    | 173.13 ± 11.76 <sup>a</sup>      | 156.64 ± 22.33 <sup>a</sup>     | 136.97 ± 9.83 <sup>a</sup>      | 310.05 ± 26.59 <sup>b</sup>     |  |  |
| 10                                                                                                | 2-甲基-2-丙醇 | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O              | C75650  | 74.1  | 883.00 | 286.84 | 1.14    | 354.39 ± 16.42 <sup>a</sup>      | 295.30 ± 25.75 <sup>b</sup>     | 262.38 ± 3.71 <sup>b</sup>      | 535.46 ± 25.52 <sup>c</sup>     |  |  |
| 11                                                                                                | 5         | /                                             | /       | /     | 884.70 | 287.91 | 1.27    | 35.01 ± 4.09 <sup>a</sup>        | 33.78 ± 6.02 <sup>a</sup>       | 27.80 ± 2.53 <sup>a</sup>       | 83.82 ± 2.60 <sup>b</sup>       |  |  |
| 12                                                                                                | 6         | /                                             | /       | /     | 887.30 | 289.59 | 1.30    | 21.34 ± 3.45 <sup>a</sup>        | 22.13 ± 2.46 <sup>a</sup>       | 19.60 ± 2.00 <sup>a</sup>       | 51.00 ± 1.16 <sup>b</sup>       |  |  |
| 13                                                                                                | 2-丙醇      | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O               | C67630  | 60.1  | 889.00 | 291.42 | 1.22    | 337.87 ± 16.70 <sup>a</sup>      | 419.76 ± 35.29 <sup>b</sup>     | 312.14 ± 30.27 <sup>a</sup>     | 477.87 ± 57.08 <sup>b</sup>     |  |  |
| 14                                                                                                | 乙酸乙酯 (M)  | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | C141786 | 88.1  | 891.10 | 292.07 | 1.10    | 425.86 ± 31.14 <sup>a</sup>      | 548.03 ± 28.22 <sup>b</sup>     | 522.92 ± 11.40 <sup>b</sup>     | 691.15 ± 14.77 <sup>c</sup>     |  |  |
| 15                                                                                                | 乙酸乙酯 (D)  | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | C141786 | 88.1  | 891.70 | 292.47 | 1.34    | 288.93 ± 23.42 <sup>ab</sup>     | 296.69 ± 69.75 <sup>a</sup>     | 215.59 ± 10.44 <sup>b</sup>     | 429.68 ± 28.63 <sup>c</sup>     |  |  |
| 16                                                                                                | 2-丁酮 (D)  | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O               | C78933  | 72.1  | 908.90 | 303.91 | 1.25    | 3 216.40 ± 1743.45 <sup>a</sup>  | 8 369.18 ± 138.99 <sup>b</sup>  | 7 903.39 ± 195.91 <sup>b</sup>  | 7 808.60 ± 101.40 <sup>b</sup>  |  |  |
| 17                                                                                                | 2-丁酮 (M)  | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O               | C78933  | 72.1  | 909.20 | 304.06 | 1.06    | 780.63 ± 422.86 <sup>a</sup>     | 1 450.56 ± 129.33 <sup>b</sup>  | 1 680.09 ± 49.45 <sup>b</sup>   | 1 457.89 ± 86.60 <sup>b</sup>   |  |  |
| 18                                                                                                | 7         | /                                             | /       | /     | 918.60 | 310.49 | 1.33    | 668.43 ± 261.02 <sup>a</sup>     | 104.73 ± 3.63 <sup>b</sup>      | 116.21 ± 15.20 <sup>b</sup>     | 602.72 ± 29.71 <sup>a</sup>     |  |  |
| 19                                                                                                | 8         | /                                             | /       | /     | 918.70 | 310.59 | 1.09    | 274.47 ± 58.75 <sup>a</sup>      | 675.00 ± 33.94 <sup>b</sup>     | 653.34 ± 26.42 <sup>b</sup>     | 501.39 ± 22.50 <sup>c</sup>     |  |  |
| 20                                                                                                | 3-甲基丁醛    | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O              | C590863 | 86.1  | 920.90 | 312.14 | 1.40    | 368.34 ± 131.96 <sup>a</sup>     | 45.66 ± 7.99 <sup>b</sup>       | 42.78 ± 14.62 <sup>b</sup>      | 97.16 ± 11.13 <sup>b</sup>      |  |  |
| 21                                                                                                | 9         | /                                             | /       | /     | 922.30 | 313.11 | 1.22    | 513.23 ± 125.17 <sup>a</sup>     | 1 760.72 ± 158.65 <sup>b</sup>  | 1 566.75 ± 180.92 <sup>b</sup>  | 1 513.46 ± 189.51 <sup>b</sup>  |  |  |
| 22                                                                                                | 10        | /                                             | /       | /     | 922.90 | 313.53 | 1.29    | 198.22 ± 41.48 <sup>a</sup>      | 39.61 ± 1.84 <sup>b</sup>       | 41.49 ± 2.27 <sup>b</sup>       | 126.09 ± 9.98 <sup>c</sup>      |  |  |
| 23                                                                                                | 二乙醚       | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | C431038 | 86.1  | 927.10 | 316.43 | 1.18    | 1 081.83 ± 250.51 <sup>a</sup>   | 1 333.07 ± 28.27 <sup>ab</sup>  | 1 207.34 ± 73.11 <sup>ab</sup>  | 1 407.17 ± 8.74 <sup>b</sup>    |  |  |
| 24                                                                                                | 丙酸乙酯      | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | C105373 | 102.1 | 936.40 | 322.11 | 1.14    | 4 526.62 ± 160.06 <sup>a</sup>   | 5 591.93 ± 50.15 <sup>b</sup>   | 5 245.60 ± 177.77 <sup>b</sup>  | 5 804.36 ± 323.38 <sup>c</sup>  |  |  |
| 25                                                                                                | 11        | /                                             | /       | /     | 958.70 | 339.53 | 1.04    | 4 806.31 ± 125.94 <sup>ab</sup>  | 4 809.14 ± 59.34 <sup>ab</sup>  | 4 668.83 ± 102.70 <sup>a</sup>  | 5 033.61 ± 239.25 <sup>b</sup>  |  |  |
| 26                                                                                                | 乙酸丙酯 (D)  | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | C109604 | 102.1 | 977.40 | 354.00 | 1.48    | 40.06 ± 2.22 <sup>a</sup>        | 119.01 ± 9.54 <sup>b</sup>      | 99.12 ± 3.76 <sup>c</sup>       | 64.63 ± 1.14 <sup>d</sup>       |  |  |

续表2

| 序号 | 化合物          | 化学式                                           | CAS 号    | 分子量   | 保留指数     | 保留时间/s | 迁移时间/ms | 相对含量                           |                                |                                 |                                |
|----|--------------|-----------------------------------------------|----------|-------|----------|--------|---------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
|    |              |                                               |          |       |          |        |         | A 组 (原料阶段)                     | B 组 (煮沸阶段)                     | C 组 (摊皮阶段)                      | D 组 (炖奶阶段)                     |
| 27 | 乙酸丙酯 (M)     | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | C109604  | 102.1 | 977.40   | 354.00 | 1.16    | 136.29 ± 3.78 <sup>a</sup>     | 310.58 ± 5.64 <sup>b</sup>     | 283.89 ± 4.81 <sup>c</sup>      | 181.95 ± 3.69 <sup>d</sup>     |
| 28 | 4-甲基-2-戊酮    | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O              | C108101  | 100.2 | 984.70   | 356.68 | 1.18    | 537.89 ± 40.10 <sup>a</sup>    | 311.46 ± 9.88 <sup>b</sup>     | 318.34 ± 8.16 <sup>b</sup>      | 317.25 ± 21.57 <sup>b</sup>    |
| 29 | 2-戊酮 (D)     | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O              | C107879  | 86.1  | 987.20   | 361.80 | 1.37    | 2 637.26 ± 157.27 <sup>a</sup> | 2 232.03 ± 202.16 <sup>b</sup> | 2 137.17 ± 84.80 <sup>b</sup>   | 4 121.62 ± 73.22 <sup>c</sup>  |
| 30 | 2-戊酮 (M)     | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O              | C107879  | 86.1  | 989.30   | 363.47 | 1.12    | 1 707.99 ± 32.93 <sup>a</sup>  | 1 880.74 ± 54.10 <sup>b</sup>  | 1 879.02 ± 17.16 <sup>b</sup>   | 2 243.63 ± 40.45 <sup>c</sup>  |
| 31 | 丁酸乙酯         | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | C105544  | 116.2 | 993.60   | 363.41 | 1.20    | 407.53 ± 22.00 <sup>a</sup>    | 272.64 ± 9.40 <sup>b</sup>     | 325.96 ± 22.11 <sup>c</sup>     | 276.64 ± 14.04 <sup>b</sup>    |
| 32 | 12           | /                                             | /        | /     | 1 002.40 | 375.27 | 1.09    | 176.42 ± 15.87 <sup>b</sup>    | 160.78 ± 6.44 <sup>ab</sup>    | 146.16 ± 20.55 <sup>a</sup>     | 175.72 ± 3.79 <sup>b</sup>     |
| 33 | 3-甲基-2-戊酮    | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O              | C565617  | 100.2 | 1 014.20 | 384.07 | 1.18    | 40.34 ± 6.17 <sup>a</sup>      | 76.86 ± 6.31 <sup>b</sup>      | 69.13 ± 7.35 <sup>b</sup>       | 74.40 ± 6.72 <sup>b</sup>      |
| 34 | 13           | /                                             | /        | /     | 1 014.70 | 387.56 | 1.04    | 4 915.20 ± 124.74 <sup>a</sup> | 4 500.15 ± 150.87 <sup>b</sup> | 4 404.19 ± 131.88 <sup>b</sup>  | 3 855.95 ± 123.63 <sup>c</sup> |
| 35 | 1-戊烯-3-酮     | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O               | C1629589 | 84.1  | 1 017.30 | 387.42 | 1.10    | 135.60 ± 17.34 <sup>a</sup>    | 225.88 ± 12.41 <sup>b</sup>    | 224.87 ± 10.65 <sup>b</sup>     | 241.53 ± 4.82 <sup>b</sup>     |
| 36 | 2-甲基丁酸<br>甲酯 | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | C868575  | 116.2 | 1 023.40 | 393.94 | 1.19    | 651.60 ± 66.18 <sup>a</sup>    | 533.82 ± 33.54 <sup>b</sup>    | 495.59 ± 28.45 <sup>b</sup>     | 551.26 ± 26.79 <sup>b</sup>    |
| 37 | 14           | /                                             | /        | /     | 1 023.80 | 397.00 | 1.39    | 93.36 ± 25.55 <sup>a</sup>     | 121.35 ± 6.95 <sup>ab</sup>    | 102.12 ± 11.53 <sup>a</sup>     | 154.09 ± 19.61 <sup>b</sup>    |
| 38 | 2-甲基丁酸<br>乙酯 | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | C7452791 | 130.2 | 1 024.60 | 395.30 | 1.23    | 331.11 ± 32.80 <sup>a</sup>    | 361.23 ± 26.06 <sup>a</sup>    | 320.69 ± 29.49 <sup>a</sup>     | 367.31 ± 27.74 <sup>a</sup>    |
| 39 | 2-丁醇 (D)     | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O              | C78922   | 74.1  | 1 026.90 | 397.81 | 1.32    | 239.94 ± 51.79 <sup>a</sup>    | 1 837.01 ± 159.61 <sup>b</sup> | 1 473.18 ± 232.68 <sup>c</sup>  | 1 454.40 ± 197.26 <sup>c</sup> |
| 40 | 2-丁醇 (M)     | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O              | C78922   | 74.1  | 1 027.50 | 398.42 | 1.15    | 773.55 ± 90.46 <sup>a</sup>    | 2 127.57 ± 8.86 <sup>b</sup>   | 1 984.60 ± 85.76 <sup>c</sup>   | 1 926.90 ± 59.03 <sup>c</sup>  |
| 41 | 15           | /                                             | /        | /     | 1 032.30 | 406.03 | 1.04    | 1 530.51 ± 35.20 <sup>a</sup>  | 584.17 ± 39.05 <sup>b</sup>    | 583.65 ± 25.33 <sup>b</sup>     | 680.08 ± 18.07 <sup>c</sup>    |
| 42 | 16           | /                                             | /        | /     | 1 041.00 | 415.38 | 1.11    | 1 469.62 ± 126.41 <sup>a</sup> | 3 436.04 ± 33.94 <sup>b</sup>  | 3 311.83 ± 162.98 <sup>bc</sup> | 3 151.84 ± 108.21 <sup>c</sup> |
| 43 | 3-甲基丁酸<br>乙酯 | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | C108645  | 130.2 | 1 041.00 | 413.50 | 1.26    | 177.30 ± 31.27 <sup>a</sup>    | 1 446.68 ± 124.19 <sup>b</sup> | 1 209.40 ± 187.43 <sup>b</sup>  | 923.95 ± 158.13 <sup>c</sup>   |
| 44 | 2-甲基-1-丙醇    | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O              | C78831   | 74.1  | 1 099.70 | 486.81 | 1.17    | 115.99 ± 15.33 <sup>a</sup>    | 98.14 ± 5.84 <sup>a</sup>      | 97.34 ± 8.01 <sup>a</sup>       | 345.44 ± 13.36 <sup>b</sup>    |
| 45 | 二烯丙基二<br>硫醚  | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> S              | C592881  | 114.2 | 1 136.40 | 546.49 | 1.13    | 420.02 ± 3.73 <sup>a</sup>     | 420.75 ± 12.13 <sup>a</sup>    | 422.98 ± 9.72 <sup>a</sup>      | 683.42 ± 15.51 <sup>b</sup>    |
| 46 | 17           | /                                             | /        | /     | 1 136.60 | 546.32 | 1.07    | 167.14 ± 24.59 <sup>a</sup>    | 226.54 ± 27.07 <sup>b</sup>    | 202.78 ± 19.35 <sup>ab</sup>    | 190.64 ± 12.29 <sup>ab</sup>   |
| 47 | 巴豆酸乙酯        | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | C623701  | 114.1 | 1 151.90 | 573.77 | 1.18    | 1 018.61 ± 378.46 <sup>a</sup> | 721.72 ± 109.93 <sup>a</sup>   | 622.88 ± 35.32 <sup>a</sup>     | 852.00 ± 84.79 <sup>a</sup>    |
| 48 | 1-戊烯-3-醇     | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O              | C616251  | 86.1  | 1 168.60 | 604.72 | 0.94    | 168.72 ± 22.46 <sup>a</sup>    | 206.13 ± 19.48 <sup>a</sup>    | 209.82 ± 10.54 <sup>a</sup>     | 251.98 ± 30.10 <sup>b</sup>    |
| 49 | 18           | /                                             | /        | /     | 1 188.30 | 644.39 | 1.66    | 119.63 ± 3.68 <sup>a</sup>     | 94.99 ± 8.30 <sup>a</sup>      | 84.60 ± 6.91 <sup>a</sup>       | 321.67 ± 40.10 <sup>b</sup>    |
| 50 | 2-庚酮 (D)     | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O              | C110430  | 114.2 | 1 188.90 | 644.79 | 1.63    | 1 264.08 ± 69.64 <sup>a</sup>  | 1 111.00 ± 145.08 <sup>a</sup> | 1 115.71 ± 21.16 <sup>a</sup>   | 3 488.32 ± 152.86 <sup>b</sup> |
| 51 | 2-庚酮 (M)     | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O              | C110430  | 114.2 | 1 189.10 | 645.19 | 1.26    | 2 390.11 ± 47.02 <sup>a</sup>  | 3 104.04 ± 189.32 <sup>b</sup> | 3 199.28 ± 77.00 <sup>b</sup>   | 4 770.36 ± 150.78 <sup>c</sup> |

续表2

| 序号 | 化合物           | 化学式                                            | CAS 号    | 分子量   | 保留指数     | 保留时间/s   | 迁移时间/ms | 相对含量                           |                                |                                |                                |
|----|---------------|------------------------------------------------|----------|-------|----------|----------|---------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|    |               |                                                |          |       |          |          |         | A 组（原料阶段）                      | B 组（煮沸阶段）                      | C 组（摊皮阶段）                      | D 组（炖奶阶段）                      |
| 52 | 庚醛            | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O               | C1111717 | 114.2 | 1 190.30 | 647.67   | 1.34    | 207.36 ± 12.10 <sup>a</sup>    | 165.20 ± 11.52 <sup>ab</sup>   | 135.59 ± 5.56 <sup>b</sup>     | 337.66 ± 58.65 <sup>e</sup>    |
| 53 | 4-甲基-2-戊醇     | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O               | C108112  | 102.2 | 1 211.10 | 675.85   | 1.29    | 379.21 ± 17.63 <sup>a</sup>    | 56.12 ± 8.06 <sup>b</sup>      | 52.82 ± 4.22 <sup>b</sup>      | 54.64 ± 3.16 <sup>b</sup>      |
| 54 | 3-甲基-1-丁醇 (M) | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O               | C123513  | 88.1  | 1 213.90 | 679.50   | 1.25    | 1 972.18 ± 192.50 <sup>a</sup> | 485.75 ± 50.02 <sup>b</sup>    | 419.66 ± 29.82 <sup>b</sup>    | 557.30 ± 31.49 <sup>b</sup>    |
| 55 | 3-甲基-1-丁醇 (D) | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O               | C123513  | 88.1  | 1 214.90 | 680.89   | 1.50    | 1 341.57 ± 387.56 <sup>a</sup> | 142.84 ± 2.46 <sup>b</sup>     | 139.08 ± 26.80 <sup>b</sup>    | 128.60 ± 17.79 <sup>b</sup>    |
| 56 | (E)-2-己烯醛     | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O               | C6728263 | 98.1  | 1 257.00 | 739.19   | 1.18    | 85.97 ± 19.26 <sup>a</sup>     | 72.50 ± 6.08 <sup>ab</sup>     | 55.86 ± 6.20 <sup>b</sup>      | 51.56 ± 4.72 <sup>b</sup>      |
| 57 | 1-戊醇          | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O               | C71410   | 88.1  | 1 259.10 | 742.15   | 1.26    | 292.36 ± 37.86 <sup>a</sup>    | 228.35 ± 25.13 <sup>b</sup>    | 213.36 ± 14.43 <sup>b</sup>    | 238.08 ± 28.84 <sup>b</sup>    |
| 58 | 3-庚醇          | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O               | C589822  | 116.2 | 1 291.50 | 790.62   | 1.33    | 1 764.48 ± 866.24 <sup>a</sup> | 232.96 ± 38.90 <sup>b</sup>    | 189.89 ± 15.66 <sup>b</sup>    | 246.07 ± 64.30 <sup>b</sup>    |
| 59 | 2-甲基吡嗪 (D)    | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>   | C109080  | 94.1  | 1 292.20 | 791.79   | 1.41    | 206.04 ± 21.10 <sup>a</sup>    | 249.37 ± 112.53 <sup>a</sup>   | 197.02 ± 29.32 <sup>a</sup>    | 491.40 ± 172.30 <sup>b</sup>   |
| 60 | 2-甲基吡嗪 (M)    | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>   | C109080  | 94.1  | 1 292.20 | 791.79   | 1.07    | 3 178.10 ± 608.54 <sup>a</sup> | 1 085.19 ± 120.85 <sup>a</sup> | 925.69 ± 139.76 <sup>a</sup>   | 1 066.55 ± 365.63 <sup>b</sup> |
| 61 | 6-甲基-5-庚烯-2-酮 | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O               | C110930  | 126.2 | 1 293.80 | 794.28   | 1.17    | 523.68 ± 105.71 <sup>a</sup>   | 202.83 ± 10.09 <sup>b</sup>    | 177.40 ± 9.70 <sup>b</sup>     | 299.74 ± 81.09 <sup>b</sup>    |
| 62 | 3-辛醇          | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O               | C589980  | 130.2 | 1 390.90 | 967.09   | 1.40    | 461.55 ± 0.94 <sup>a</sup>     | 442.63 ± 41.50 <sup>a</sup>    | 403.87 ± 30.05 <sup>a</sup>    | 677.86 ± 33.05 <sup>b</sup>    |
| 63 | 丁酸己酯          | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | C2639636 | 172.3 | 1 395.40 | 976.01   | 1.49    | 499.82 ± 21.00 <sup>a</sup>    | 582.31 ± 337.57 <sup>a</sup>   | 528.69 ± 95.19 <sup>a</sup>    | 1 011.47 ± 494.31 <sup>a</sup> |
| 64 | 醋酸            | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>   | C64197   | 60.1  | 1 494.20 | 1 192.46 | 1.06    | 2 593.80 ± 58.79 <sup>a</sup>  | 2 281.06 ± 29.74 <sup>a</sup>  | 2 325.59 ± 254.38 <sup>a</sup> | 2 553.12 ± 303.02 <sup>a</sup> |

注：挥发性化合物因其不同的迁移率最终先后被仪器检测到并形成信号峰，其中某些单一化合物可能产生二聚体。(M)表示单聚体，(D)表示二聚体。表中每行相对含量的不同上标小写字母表示显著性差异 ( $P<0.05$ )。

### 2.2.2 挥发性风味物质的定性

在双皮奶制作过程的四个关键阶段中共检测到 64 个信号峰（见表 2），其中已知信号 46 个，剩余 18 个为未知信号并用编号表示。通过数据库已经定性 38 种化合物，分别为：酯类 10 种、醇类 10 种、酮类 9 种、醛类 5 种、醚类 2 种、其他类（酸类和吡嗪类衍生物）2 种。酯类、醇类和酮类化合物是双皮奶制备过程中种类丰富的主要成分。

### 2.2.3 挥发性风味物质的变化分析

为比较样品之间挥发性风味物质的差异，利用信号峰的峰面积作为相对含量进行热图分析。结合表 2、表 3 和图 4 热图分析结果可知，A 组（原料阶段）的 3-甲基丁醛、丁酸乙酯、1-戊醇等化合物经煮沸阶段后于 B 组中显著下降（ $P < 0.05$ ）。原料鲜水牛乳的风味物质可能来源于饲料直接转移，肺部途径和体内代谢途径<sup>[21]</sup>。其中，3-甲基丁醛（异戊醛）由亮氨酸通过 Stecker 降解反应生成，呈现麦芽味和坚果味，是水牛乳特有的风味化合物<sup>[21,22]</sup>。此外，鲜水牛乳中富含丁酸乙酯<sup>[9]</sup>（菠萝芳香味）等酯类化合物，通常具有水果香并带来愉悦的嗅觉体验。相比之下，1-戊醇带有辛辣和酒味<sup>[23]</sup>，经过煮沸后有助于减轻这种不良气味。在 B 组（煮沸阶段）中，二甲基硫醚、2-丁酮等化合物的含量显著增加（ $P < 0.05$ ）。牛乳中的半胱氨酸受热变性可降解产生甲硫醇、二甲基硫醚和二甲基二硫醚，煮沸阶段的加热处理释放更多的二甲基硫醚并带来明显的蒸煮味<sup>[19]</sup>。与 B 组（煮沸阶段）相比，C 组（摊皮阶段）挥发性物质的相对含量略微下降但无显著性差异（ $P > 0.05$ ），可能是由于摊皮过程中风味物质扩散至空气中导致整体风味物质含量略有下降。

D 组（炖奶阶段）中二乙酰、2-戊酮、2-庚酮、丙酮、庚醛、2-甲基吡嗪、二烯丙基二硫醚等化合物含量显著提高（ $P < 0.05$ ）。二乙酰（丁二酮）拥有类似黄油的风味，引起它含量增加的原因可能是炖奶阶段发生了脂质氧化或还原糖降解成羰基化合物的过程<sup>[24]</sup>。2-丁酮、2-戊酮、2-庚酮属于甲基酮类化合物，是牛乳及乳制品中常见的风味物质<sup>[25]</sup>，鲜水牛乳原料阶段（A 组）含有一定量的甲基酮（如 4-甲基-2-戊酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮），且 2-庚酮与 2-戊酮在 B 组（煮沸阶段）含量增加，并在 D 组（炖奶阶段）中进一步显著提高（ $P < 0.05$ ），使 B 组（煮沸阶段）、D 组（炖奶阶段）的奶香味及甜香味更加浓郁<sup>[15,26]</sup>。李延华<sup>[11]</sup>研究表明，随着加热程度的增加，2-庚酮的含量明显上升。煮沸阶段和炖奶阶段的加热强度不同，导致饱和脂肪酸发生的  $\beta$ -氧化以及乳脂肪中  $\beta$ -酮酸发生的脱羧反应所形成的甲基酮类化合物含量存在差

异<sup>[11]</sup>。丙酮属于羰基化合物，带有微甜的水果香味<sup>[27]</sup>。庚醛来源于花生四烯酸氧化，可能与炖奶过程中的美拉德反应及脂质降解相关。2-甲基吡嗪具有浓郁的烤坚果香，其生成涉及美拉德反应初期 Amadori 重排及 Strecker 降解<sup>[28]</sup>。二烯丙基二硫醚可能来自脂质氧化及硫化物交联反应<sup>[20]</sup>。电子鼻 W2W 传感器对有机硫化物敏感，B 组（煮沸阶段）和 D 组（炖奶阶段）响应值升高的原因是由于二甲基硫醚、二烯丙基二硫醚这两种含硫化合物的浓度升高。

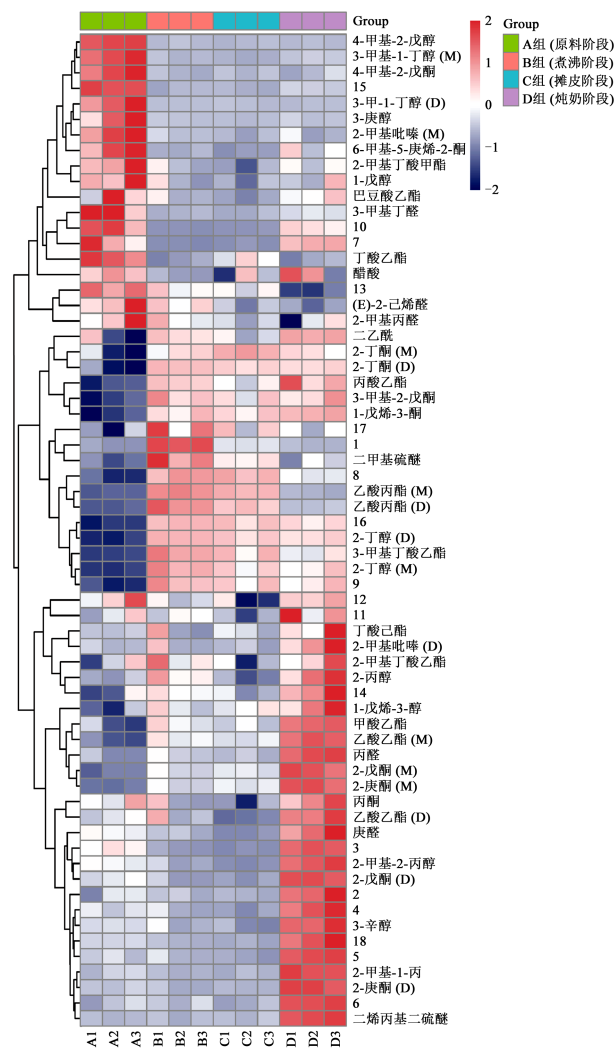


图 4 双皮奶制作过程的挥发性化合物热图

Fig.4 Heatmap of volatile compounds in the production of double-layer steamed milk custard

### 2.2.4 差异关键风味物质的筛选

参照 Xu 等<sup>[29]</sup>研究，将 HS-GC-IMS 测定的挥发性风味物质相对含量作为自变量建立 PLS-DA 模型（图 5a），以探讨不同阶段的差异并识别导致组间差异的关键变量。在该模型中，前两个主成分总方差达 95.1%，表明模型具有较高的可信度。PLS-DA 模型（图 5a）显示了不同阶段之间的差异：A 组（原料

阶段)与B、C、D三组的空间距离较远,说明鲜水牛乳原料和其他阶段的挥发性物质差异较大;且由A组与B组的空间分布可知,煮沸阶段中样品的挥发性风味变化较大,但B组(煮沸阶段)和C组(摊皮阶段)距离较近,表明摊皮阶段中样品的挥发性风味变化较小;D组(炖奶阶段)的空间分布较前三个阶段距离大,表示炖奶阶段的样品区别于前三个阶段的风味特征。结果反映双皮奶制备过程中的挥发性化合物变化主要发生在煮沸阶段和炖奶阶段,这一结果与电子鼻主成分分析得分图基本一致。随后,采用变量重要性投影(Variable Importance Projection, VIP)大于1的标准筛选差异性挥发性化合物<sup>[29]</sup>(图5c),结果显示共鉴定出8种差异挥发性化合物,包括2-庚酮、2-丁酮、2-戊酮、3-甲基-1-丁醇、2-丁醇、2-甲基吡嗪、丙酮、3-庚醇,可用于区分双皮奶制备过程的不同阶段。由图5a、5b可知,A组(原料阶段)主要分布在PC1的正轴部分,与3-甲基-1-丁醇、2-甲基吡嗪、丙酮和3-庚醇呈现正相关关系,这些物质可能是鲜水牛乳原料的潜在特征标志物。B组(煮沸阶段)、C组(摊皮阶段)两组主要分布在左上区域,与PC2高度正相

关,其特征物质是2-丁酮、2-丁醇。D组(炖奶阶段)分布在第三象限,其特征标志物是2-庚酮和2-戊酮。

挥发性化合物对风味的贡献由含量和感官阈值共同决定。由于3-甲基丁酸乙酯的低阈值( $2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )和较高的相对含量,将其ROAV值定义为100。由表3可知,对制备过程整体风味有重要贡献的风味化合物( $\text{ROAV}\geq 1$ )共15种,分别是醛类(包括2-甲基丙醛、3-甲基丁醛、庚醛)、甲基酮类(包括1-戊烯-3-酮、2-庚酮、2-戊酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、二乙酰)、酯类(包括3-甲基丁酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯)、醇类(包括3-甲基-1-丁醇、3-辛醇)、以及2-甲基吡嗪、二甲基硫醚。对制备过程整体风味有修饰作用的风味物质( $0.1\leq \text{ROAV}<1$ )包括1-戊醇、2-丁醇、2-丁酮、丙醛、丙酮、醋酸、乙酸乙酯共7种。3-辛醇、二甲基硫醚、庚醛、1-戊烯-3-酮、2-庚酮、2-戊酮、二乙酰、3-甲基丁酸乙酯、丁酸乙酯、2-甲基吡嗪是D组(炖奶阶段)有重要贡献作用的风味化合物( $\text{ROAV}\geq 1$ ),表明经过炖奶阶段后得到的双皮奶具有草香味、油脂味、果香味、奶香味、甜香味、黄油味、水果味、烤坚果味的香气特征。

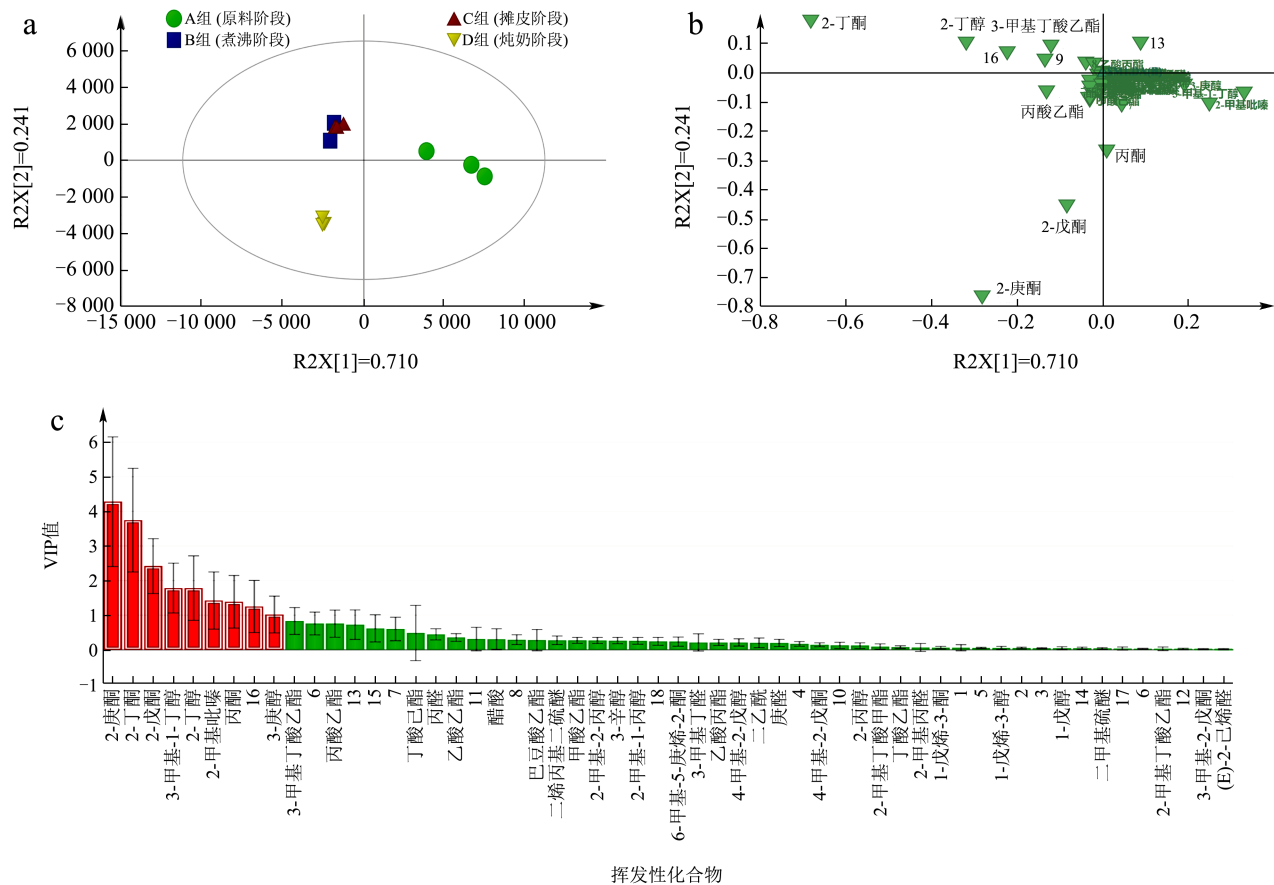


图5 双皮奶制作过程的挥发性化合物成分的多元统计分析

Fig.5 Multivariate statistical analysis of volatile compounds in the production of double-layer steamed milk custard

注: (a) PLS-DA 的得分图,  $R^2X=0.951$ ,  $R^2Y=0.64$ ,  $Q^2=0.547$ ; (b) PLS-DA 的载荷图; (c) 挥发性化合物的 VIP 值。

表 3 挥发性化合物的相对气味活度值及风味描述

Table 3 The relative odor activity values and flavor descriptions of volatile compounds

| 序号 | 化合物           | 阈值/<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) <sup>[30]</sup> | ROAV 值 |        |        |        | 风味描述 <sup>[11,23,24,26-28,31-33]</sup> |
|----|---------------|-------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|----------------------------------------|
|    |               |                                                             | 鲜水牛乳组  | 煮沸阶段   | 摊皮阶段   | 炖奶阶段   |                                        |
| 1  | 1-戊醇          | 500                                                         | 0.66   | 0.06   | 0.07   | 0.10   | 辛辣味、酒精味                                |
| 2  | 1-戊烯-3-醇      | 3 000                                                       | 0.06   | 0.01   | 0.01   | 0.02   | 水果香味                                   |
| 3  | 2-丙醇          | 58 500                                                      | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 酒精味                                    |
| 4  | 2-丁醇          | 5 000                                                       | 0.23   | 0.11   | 0.11   | 0.15   | 葡萄酒味                                   |
| 5  | 2-甲基-1-丙醇     | 5 000                                                       | 0.03   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | —                                      |
| 6  | 2-甲基-2-丙醇     | —                                                           | —      | —      | —      | —      | —                                      |
| 7  | 3-庚醇          | —                                                           | —      | —      | —      | —      | 草药味                                    |
| 8  | 3-甲基-1-丁醇     | 3 200                                                       | 1.17   | 0.03   | 0.03   | 0.05   | 麦芽味                                    |
| 9  | 3-辛醇          | 100                                                         | 5.21   | 0.61   | 0.67   | 1.47   | 油脂果香味、草香味                              |
| 10 | 4-甲基-2-戊醇     | —                                                           | —      | —      | —      | —      | 青草香、熟苹果香                               |
| 11 | 二甲基硫醚         | 15                                                          | 10.12  | 1.76   | 1.84   | 2.17   | 硫磺味、洋葱味、草香味                            |
| 12 | 二烯丙基二硫醚       | —                                                           | —      | —      | —      | —      | 大蒜味                                    |
| 13 | (E)-2-己烯醛     | 100                                                         | 0.97   | 0.10   | 0.09   | 0.11   | 青草味                                    |
| 14 | 2-甲基丙醛        | 100                                                         | 3.63   | 0.37   | 0.37   | 0.45   | —                                      |
| 15 | 3-甲基丁醛        | 100                                                         | 4.15   | 0.06   | 0.07   | 0.21   | 麦芽味、坚果味                                |
| 16 | 丙醛            | 430                                                         | 0.96   | 0.15   | 0.16   | 0.43   | 刺激性气味                                  |
| 17 | 庚醛            | 12                                                          | 19.49  | 1.90   | 1.87   | 6.09   | 油脂味                                    |
| 18 | 1-戊烯-3-酮      | 3                                                           | 50.99  | 10.41  | 12.40  | 17.43  | 刺激性气味                                  |
| 19 | 2-丁酮          | 18 300                                                      | 0.25   | 0.07   | 0.09   | 0.11   | 果香味                                    |
| 20 | 2-庚酮          | 250                                                         | 16.49  | 2.33   | 2.85   | 7.15   | 奶香味、奶油味                                |
| 21 | 2-戊酮          | 500                                                         | 9.80   | 1.14   | 1.33   | 2.76   | 甜香味                                    |
| 22 | 3-甲基-2-戊酮     | —                                                           | —      | —      | —      | —      | —                                      |
| 23 | 4-甲基-2-戊酮     | —                                                           | —      | —      | —      | —      | 奶油味                                    |
| 24 | 6-甲基-5-庚烯-2-酮 | 100                                                         | 5.91   | 0.28   | 0.29   | 0.65   | 柑橘味、果香味、草香味                            |
| 25 | 丙酮            | 39 000                                                      | 0.45   | 0.05   | 0.06   | 0.09   | 辛辣味、甜香味                                |
| 26 | 二乙酰           | 14                                                          | 87.17  | 13.16  | 14.26  | 21.76  | 黄油味                                    |
| 27 | 2-甲基丁酸甲酯      | —                                                           | —      | —      | —      | —      | 果香味                                    |
| 28 | 2-甲基丁酸乙酯      | —                                                           | —      | —      | —      | —      | 苹果样的香味                                 |
| 29 | 3-甲基丁酸乙酯      | 2                                                           | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | —                                      |
| 30 | 巴豆酸乙酯         | —                                                           | —      | —      | —      | —      | 酸焦香味、水果香味                              |
| 31 | 丙酸乙酯          | 3 000                                                       | 1.70   | 0.26   | 0.29   | 0.42   | 菠萝香味                                   |
| 32 | 丁酸己酯          | —                                                           | —      | —      | —      | —      | 甜果味、水果味和菠萝味                            |
| 33 | 丁酸乙酯          | 16                                                          | 28.73  | 2.36   | 3.37   | 3.74   | 水果味                                    |
| 34 | 甲酸乙酯          | 150 000                                                     | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 辛辣味、水果味                                |
| 35 | 乙酸丙酯          | 30 000                                                      | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 水果味                                    |
| 36 | 乙酸乙酯          | 4 700                                                       | 0.17   | 0.02   | 0.03   | 0.05   | 水果味                                    |
| 37 | 醋酸            | 10 000                                                      | 0.29   | 0.03   | 0.04   | 0.06   | 酸醋味                                    |
| 38 | 2-甲基吡嗪        | 200                                                         | 19.09  | 0.92   | 0.93   | 1.69   | 烤坚果味                                   |

韦恩图结果(图6)可知,根据VIP>1和ROAV $\geq$ 1的标准,共筛选出4种关键香气差异物质,分别是2-庚酮、2-甲基吡嗪、2-戊酮、3-甲基-1-丁醇,对双皮奶风味制备过程中风味变化及呈现有重要贡献。具体来说,3-甲基-1-丁醇主要为A组(原料阶段)贡献麦芽味;2-甲基吡嗪赋予A组(原料阶段)和D组(炖奶阶段)烤坚果的风味特征。2-庚酮和2-戊酮是四个阶段(A组、B组、C组、D组)共同的关键风味物质,为双皮奶制备过程中奶香味和甜香味的总体风味特征提供支持。

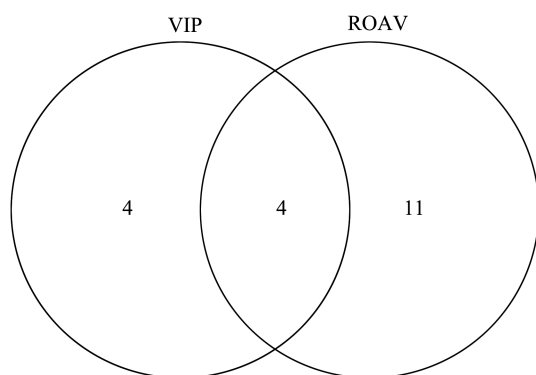


图6 双皮奶制作过程中差异关键风味物质的韦恩图

Fig.6 The Venn diagram of key flavor compounds differences during the production of double-layer steamed milk custard

### 3 结论

该研究通过电子鼻检测发现甲基类化合物与醇、酮和醛类风味物质是双皮奶不同制备过程中显著差异的风味物质成分( $P<0.01$ )。PCA和PLS-DA模型发现煮沸阶段和炖奶阶段是双皮奶制备过程中挥发性化合物变化的主要阶段。HS-GC-IMS鉴定显示煮沸阶段有效减轻原料阶段中1-戊醇带来的辛辣味和酒味,同时释放了2-丁酮、2-丁醇、二甲基硫醚等挥发性化合物。而摊皮阶段的风味物质与煮沸阶段相比,未出现显著变化( $P>0.05$ )。炖奶阶段提高二乙酰、2-戊酮、2-庚酮、丙酮、二烯丙基二硫醚等物质的含量,促使双皮奶风味的形成。VIP和ROAV进一步分析,鉴定2-庚酮、2-甲基吡嗪、2-戊酮、3-甲基-1-丁醇是双皮奶制备过程中关键香气差异物质,为双皮奶的奶香味、烤坚果味、甜香味和麦芽味作出重要贡献。

### 参考文献

- [1] 张洪颖,李新德,秦立虎.传统双皮奶工业化生产的研究探讨[C]//中国奶业协会.中国奶业协会年会论文集2009(下册).江苏昆山原味觉醒奶吧;西安东方乳业有限公司,2009:206-207.
- [2] 魏玮,张福建.猴头菇与胡萝卜双皮奶的研发[J].农产品加

工,2023,5:13-7,22.

- [3] 刘雪源,陈洪华.基于模糊数学结合响应面法优化双皮奶工艺研究[J].美食研究,2020,37:69-73.
- [4] 李绍波,蒋艳.红豆双皮奶的研究[J].中国乳业,2013,3:60-61.
- [5] ZHANG F, WANG Y, LIU B, et al. Widely targeted metabolomic analysis revealed the diversity in milk from goats, sheep, cows, and buffaloes and its association with flavor profiles [J]. Foods, 2024, 13(9): 1365.
- [6] PONNAMPALAM E N, PRIYASHANTHA H, VIDANARACHCHI J K, et al. Effects of nutritional factors on fat content, fatty acid composition, and sensorial properties of meat and milk from domesticated ruminants: An overview [J]. Animals (Basel), 2024, 14(6): 38.
- [7] PENHALIGAN J, POPPITT S D, MILES-CHAN J L. The role of bovine and non-bovine milk in cardiometabolic health: should we raise the "baa"? [J]. Nutrients, 2022, 14(2): 290.
- [8] WANG J, HE Y, PANG K, et al. Changes in milk yield and composition of colostrum and regular milk from four buffalo breeds in China during lactation [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(13): 5799-5807.
- [9] SUN Y, WU Y, LIU B, et al. Analysis for different flavor compounds in mature milk from human and livestock animals by GC $\times$ GC-TOFMS [J]. Food Chemistry-X, 2023, 19: 100760.
- [10] 王姣,许凌云,张晋华,等.SPME-GC-MS和GC-O鉴定3种不同生产工艺马苏里拉奶酪的特征香气物质[J].食品科学,2020,41: 210-217.
- [11] 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].黑龙江:哈尔滨工业大学,2012.
- [12] WEI G, DAN M, ZHAO G, et al. Recent advances in chromatography-mass spectrometry and electronic nose technology in food flavor analysis and detection [J]. Food Chemistry, 2023, 405(Pt A): 134814.
- [13] CHI X, ZHANG Y, ZHENG N, et al. HS-GC-IMS and HS-SPME/GC-MS coupled with E-nose and E-tongue reveal the flavors of raw milk from different regions of China [J]. Current Research in Food Science, 2024, 8: 100673.
- [14] TIAN H, XIONG J, CHEN S, et al. Rapid identification of adulteration in raw bovine milk with soymilk by electronic nose and headspace-gas chromatography ion-mobility spectrometry [J]. Food Chemistry-X, 2023, 18: 100696.
- [15] YUAN N, CHI X, YE Q, et al. Analysis of volatile organic compounds in milk during heat treatment based on E-Nose, E-Tongue and HS-SPME-GC-MS [J]. Foods, 2023, 12(5): 1251071.
- [16] ZHAO X, GUO Y, ZHANG Y, et al. Effects of different heat treatments on Maillard reaction products and volatile substances of camel milk [J]. Frontiers in Nutrition, 2023, 10: 1072261.
- [17] ZHANG L, YU Y, WEN Q, et al. Decoding the effects of brining time on the sensory quality, physicochemical properties and flavor characteristics of marinated grass carp meat [J]. Food Chemistry: X, 2025, 25: 102081.
- [18] ALI Z, O'HARE W T, THEAKER B J. Detection of bacterial contaminated milk by means of a quartz crystal microbalance based electronic nose [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003, 71(1): 155-161.

- [19] 王蓓,韩兆盛,杨智杰,等.6类常见食品中含硫化化合物风味特征及形成机理研究进展[J].食品科学技术学报,2022,40:13-25.
- [20] JO Y, CARTER B G, BARBANO D M, et al. Identification of the source of volatile sulfur compounds produced in milk during thermal processing [J]. Journal of Dairy Science, 2019, 102(10): 8658-8669.
- [21] 杨继勇,张养东,郑楠,等.牛奶感官特征及风味物质的研究进展[J].动物营养学报,2022,34:2790-2797.
- [22] SMIT B A, ENGELS W J, SMIT G. Branched chain aldehydes: production and breakdown pathways and relevance for flavour in foods [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2009, 81(6): 987-999.
- [23] 申梦娜,乔海军,张卫兵,等.基于气相色谱-离子迁移谱的市售酸奶挥发性风味物质差异分析[J].食品与发酵工业,2022,48:242-249.
- [24] SHIBAMOTO T. Diacetyl: occurrence, analysis, and toxicity [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(18): 4048-4053.
- [25] 裴昱博,于淼,张国芳,等.水牛奶营养物质及其制品研究现状[J].食品工业科技,2024,45:344-354.
- [26] ZHANG Q, TANG J, DENG J, et al. Effect of capsaicin stress on aroma-producing properties of *Lactobacillus plantarum* CL-01 based on E-Nose and GC-IMS [J]. Molecules, 2024, 29(1): 107.
- [27] 张晓梅,仝令君,迟雪露,等.奶牛乳、水牛乳与牦牛乳的挥发性风味物质分析[J].食品研究与开发,2017,38:126-131.
- [28] 叶婷婷,刘思佚,刘洁,等.NMR和GC-MS研究加热对奶油主要成分及香气化合物的影响[J].食品科学,2022,43:220-226.
- [29] XU N, LAI Y, SHAO X, et al. Different analysis of flavors among soft-boiled chicken: Based on GC-IMS and PLS-DA [J]. Food Bioscience, 2023, 56: 103243.
- [30] 里奥·范海默特.化合物香味阈值汇编[M].北京:科学出版社,2015.
- [31] 韩兆盛,王姣,王亚东,等.杀菌方法对牛乳中特征香气物质的影响[J].中国食品学报,2022,22:368-378.
- [32] LIN Q, NI H, WU L, et al. Analysis of aroma-active volatiles in an SDE extract of white tea [J]. Food Science & Nutrition, 2021, 9(2): 605-615.
- [33] PAN X, ZHANG W T, LAO F, et al. Isolation and identification of putative precursors of the volatile sulfur compounds and their inhibition methods in heat-sterilized melon juices [J]. Food Chemistry, 2021, 343: 128459.