

# 不同加热条件下牛乳美拉德反应程度的研究

孟岳成, 何珊珊, 李延华, 陈杰, 沈丽敏

(浙江工商大学食品与生物工程学院, 浙江杭州 310018)

**摘要:**牛乳热处理过程中乳糖与蛋白质会发生美拉德反应,使牛乳的色泽、风味、营养等发生变化。本研究通过对影响牛乳褐变的主要因素的研究,即温度、时间和加糖量,探索不同热处理强度以及添加蔗糖、葡萄糖对美拉德反应程度的影响,包括色值、酸度、中间产物(羟甲基糠醛)和风味的变化。研究表明:加葡萄糖比不加糖和加蔗糖对牛乳样品美拉德反应程度影响显著( $P<0.05$ );加热温度越高,加热时间越长,其颜色变化越大,添加葡萄糖的样品在121 °C加热25 min,其 $b^*$ 值从3.44上升到27.57;pH随温度升高,时间延长呈显著性下降( $P<0.05$ );中间产物随加热时间的延长表现为先下降后上升的趋势;电子鼻结果表明加热强度对牛乳含硫、含氮化合物,以及烷烃类、醇类和芳香类物质等风味组成会产生影响。

**关键词:**牛乳; 热处理; 美拉德反应

文章篇号:1673-9078(2015)1-158-165

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.1.029

## Study on the Maillard Reaction in Milk under Different Heating

### Conditions

MENG Yue-cheng, HE Shan-shan, LI Yan-hua, CHEN Jie, SHEN Li-min

(College of Food Science and Biotechnology, Zhe Jiang Gong Shang University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** During heat treatment of milk, the Maillard reaction between lactose and proteins occurs, leading to changes in the color, flavor, and nutritional value of milk. In this study, the major factors (i.e., temperature, time, and amount of added sugar) affecting the browning of milk were investigated, in order to explore the influence of heating intensity and amounts of added sucrose and glucose on the Maillard reaction, including the changes in the color values, acidity, as well as intermediate (hydroxymethylfurfural, HMF) and flavor compositions. The results showed that the addition of glucose had a greater effect on the Maillard reaction than the addition of sucrose or with no added sugar ( $P < 0.05$ ). Higher temperatures and longer heating time produced greater color changes. The  $b^*$  value for the sample with added glucose increased from 3.44 to 27.57 after the sample was heated at 121 °C for 25 min. With increasing temperatures and time, the pH significantly decreased ( $P < 0.05$ ). The amount of formed intermediate tended to increase after an initial drop with prolonged heating time. The measurements conducted by the electronic nose showed that the heating intensity affected the content of sulfur and nitrogen-containing compounds, as well as that of alkanes, alcohols aromatics, and other flavor components.

**Key words:** milk; heat treatment; maillard reaction

牛乳中富含蛋白质和乳糖,在其加工或贮存过程中极易发生美拉德反应,大量的氨基酸(特别是赖氨酸)被破坏或束缚,以至于乳制品营养价值明显下降。

美拉德反应又称“非酶棕色化反应”,由法国化学家L.C.Maillard于1912年提出。美拉德反应主要分3个阶段:初级、高级和终级阶段<sup>[1]</sup>。初级反应是醛糖(还原糖)和氨基化合物(氨基酸)的缩合形成希夫碱。

收稿日期:2014-06-28

基金项目:浙江工商大学引进人才基金项目(1110XJ2313043)

作者简介:孟岳成(1963-),男,教授级高工,博士生导师,主要从事食品加工方向研究

通讯作者:李延华(1979-),女,博士,讲师,主要从事发酵食品与乳品科学方向研究

碱,经环化、重排形成Amadori化合物的过程;高级反应是Amadori化合物不同途径的分解过程;终级反应包括氨基酸化合物与糖反应生成聚合体和棕色素,称为类黑精(Melanoidin),类黑精是引起食品非酶褐变的主要物质<sup>[2]</sup>。在美拉德反应中,糠氨酸(Furosine)是美拉德反应初期的标志性产物,随着温度和时间增长,含量逐渐增多<sup>[3]</sup>。羟甲基糠醛(HMF)是中期标志性产物<sup>[4]</sup>,其含量明显低于糠氨酸,在美拉德反应前期的增长速率缓于糠氨酸,而后期的增长率快于糠氨酸。

美拉德产物会产生特殊风味物质,影响牛乳的品质,但若按照一定的反应程度,又会形成人们所喜欢的褐色乳。随着褐色乳的发展,如:养乐多乳制品,

国内企业也正在大力发展褐色乳。然而,美拉德反应是一个非常复杂的化学反应,其反应受到糖、氨基化合物、温度、时间、pH、水分、金属离子等多重因素的影响<sup>[5,6]</sup>,因此控制美拉德反应的程度尤为重要。本实验主要研究了牛乳在添加不同糖、不同温度、不同加热时间下美拉德反应的一系列变化,为今后褐色乳制品的研究与发展奠定基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

低脂乳粉,黑龙江飞鹤乳业有限公司;葡萄糖,成都市科龙化工试剂厂;蔗糖,国药集团化工试剂有限公司;草酸、三氯乙酸,成都市科龙化工试剂厂;TBA(2-硫代巴比妥酸),中国医药(集团)上海化学试剂公司;PE聚乙烯保鲜膜,台湾托普日用化学品有限公司。

### 1.2 仪器与设备

UV-2006型紫外可见分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司;GZX-9240型电热恒温鼓风干燥箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;XMTD-204型热水浴锅,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;PL2002型电子天平,博特勒-托利多仪器(上海)有限公司;TDL-5-A型低速离心机,上海安亭科学仪器厂;PEN3便携式电子鼻,北京盈盛恒泰科技有限公司;CHROMA METER CR-400色差计,柯盛行(杭州)仪器有限公司;DELTA 320pH计,上海展仪仪器设备有限公司;MLS-3780高压灭菌锅,上海茸研仪器有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 美拉德反应样品制备

表1 不同加热强度

Table 1 Heat treatments with different heating intensities

加热温度/℃	加热时间/min					
	1	2	3	4	5	6
90	0	5	30	60	90	120
105	0	5	30	45	60	90
110	0	5	10	20	30	60
121	0	5	10	15	20	25

将乳粉配成12%(*m/m*)的复原乳,分为三类:不添加糖空白样品,添加葡萄糖(10%,*m/m*)和添加蔗糖(10%,*m/m*)样品,不同样品分别进行热处理,热处理强度如表1所示。其中90℃热处理进行

水浴加热,105℃、110℃、121℃采用高温灭菌锅加热。

#### 1.3.2 色泽测定

采用色差计测量不同加热条件下牛乳美拉德反应的色泽差异,每个样品重复3次。采用CIELAB表色系统表示物料的色泽,其指标包括L\*、a\*、b\*值。其中L\*值表示亮度,定义黑色L\*=0,白色L\*=100;a\*值表示红绿度,正值越大,表示物料越偏向红色,负值越大,则越偏向绿色;b\*值表示黄蓝度,正值越大,表示物料越偏向黄色,负值越大,则越偏向蓝色。 $\Delta E$ 值表示待测样品与对照样品之间的色差值, $\Delta E$ 越大,表示颜色变化越严重。

$$\Delta E = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2} \quad (1)$$

其中,L<sub>0</sub>\*、a<sub>0</sub>\*、b<sub>0</sub>\*-未加糖、未经过加热处理乳样品的亮度、红绿度、黄蓝度。

#### 1.3.3 pH变化测定

采用pH计进行测定,测量样品前,用缓冲溶液对其进行校准。每测一次样品,都用该样品对复合电极进行润洗3次,再将电极放入样品液中,稳定后进行读数,读数完毕后再用蒸馏水进行清洗。实验重复三次。

#### 1.3.4 中间产物HMF(羟甲基糠醛)变化检测

向10mL美拉德反应样品中加入5mL0.3mol/L的草酸溶液,混合均匀后加入离心管中,沸水浴加热25min。将混合物用冷水冷却至室温,再加入5mL40%的三氯乙酸(TCA)充分震荡,然后静置一段时间,用4000r/min离心15min。之后,取4mL上清液于试管中,加入1mL0.05mol/L2-硫代巴比妥酸(TBA),并在水浴锅中40℃水浴加热30min。冷却至常温,得到澄清牛乳。打开紫外可见分光光度计,预热30min。取2mL澄清牛乳加入石英比色皿中,以蒸馏水为对照组,在443nm下测不同加热强度处理样品的美拉德产物吸光度<sup>[5,7]</sup>。实验重复三次。

#### 1.3.5 电子鼻检测乳风味的差异

电子鼻是由10个金属氧化物传感器组成的阵列设备,每个传感器的性能如表2所示。根据传感器接触样品挥发性物质后的电导率G与传感器经过标准活性炭过滤气体的电导率G<sub>0</sub>的比值进行数据处理和模式识别。电子鼻可以通过化学计量学方法对标准物和不同样品之间的偏差进行识别运算,从而区分给定的物质。不同热处理条件下,样品达到不同程度的美拉德反应所具有的气味不同,从而相互区分。

样品准备:所有美拉德反应样品在试验前,将美拉德反应样品所在的锥形瓶口用保险膜封口,并用绳

于孔塞，防止漏气，冉直于50 °C的水浴中恒温，待完全恒温后，快速冷却至室温。

电子鼻数据的采集：为了保证有干净的背景气体，本试验的美拉德反应样品在通风场所中进行处理。在25 °C下静置30 min以便产生足够的顶空挥发气体。实验进行时，保证室内通风且恒温在25 °C。初步试验后确定最佳的实验参数：清洗时间为120 s，测试时间为70 s，进样速度为400 mL/min。

表2 电子鼻各个传感器的性能

Table 2 Properties of the sensors of the electronic nose

阵列序号	传感器名称	性能描述	阀值/(mL/m <sup>3</sup> )
1号	W1C	芳香成分	甲苯,10
2号	W5S	灵敏度大,对氮氧化合物很灵敏	NO <sub>2</sub> ,1
3号	W3C	氨水,对芳香成分灵敏	苯,10
4号	W6S	主要对氢气有选择性	H <sub>2</sub> ,100
5号	W5C	烷烃芳香成分	丙烷,1
6号	W1S	对甲烷灵敏	CH <sub>4</sub> ,100
7号	W1W	对硫化物灵敏	H <sub>2</sub> S,1
8号	W2S	对乙醇灵敏	CO,100
9号	W2W	芳香成分,对有机硫化物灵敏	H <sub>2</sub> S,1
10号	W3S	对烷烃灵敏	CH <sub>4</sub> ,10

### 1.3.6 数据统计分析

数据采用SPSS17.0进行统计分析，数据间的比较采用Duncan模型进行显著性分析，显著性水平为P<0.05，作图采用Origin 8和Matlab软件。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同热处理条件对乳样品颜色变化的影响

色泽的变化常用来体现美拉德反应的程度，这是因为美拉德反应过程中产生的类黑精等色素随着反应的加深而增多<sup>[6]</sup>。因此，可以通过美拉德反应产物的颜色变化，定性判断美拉德反应的程度。 $b^*$ 值表示黄蓝度，其正值表示黄色度，可以用它来说明褐变的变化。

不同加热条件对乳样品色泽 $b^*$ 值的影响如图1所示。由图1可知，牛乳的褐变程度均随着加热时间的延长而增大。但在不同温度的条件下，其褐变程度存在很大的差别，温度越高，褐变越严重，且褐变速率越快。在90 °C条件下（图1a），整体褐变程度低，即使加热2 h，其 $b^*$ 值（除添加蔗糖样品外）只达到7左右，且空白样与加葡萄糖的样品差异性不大（P>

0.05），当加热到90 min时，出现显著性差异（P<0.05）。在105 °C、110 °C和121 °C条件下时（图1b、1c、1d），加葡萄糖与空白样品间具有极显著差异（P<0.001）。分析原因为高温加速了分子间的相互作用，促进了聚合物色素的生成。

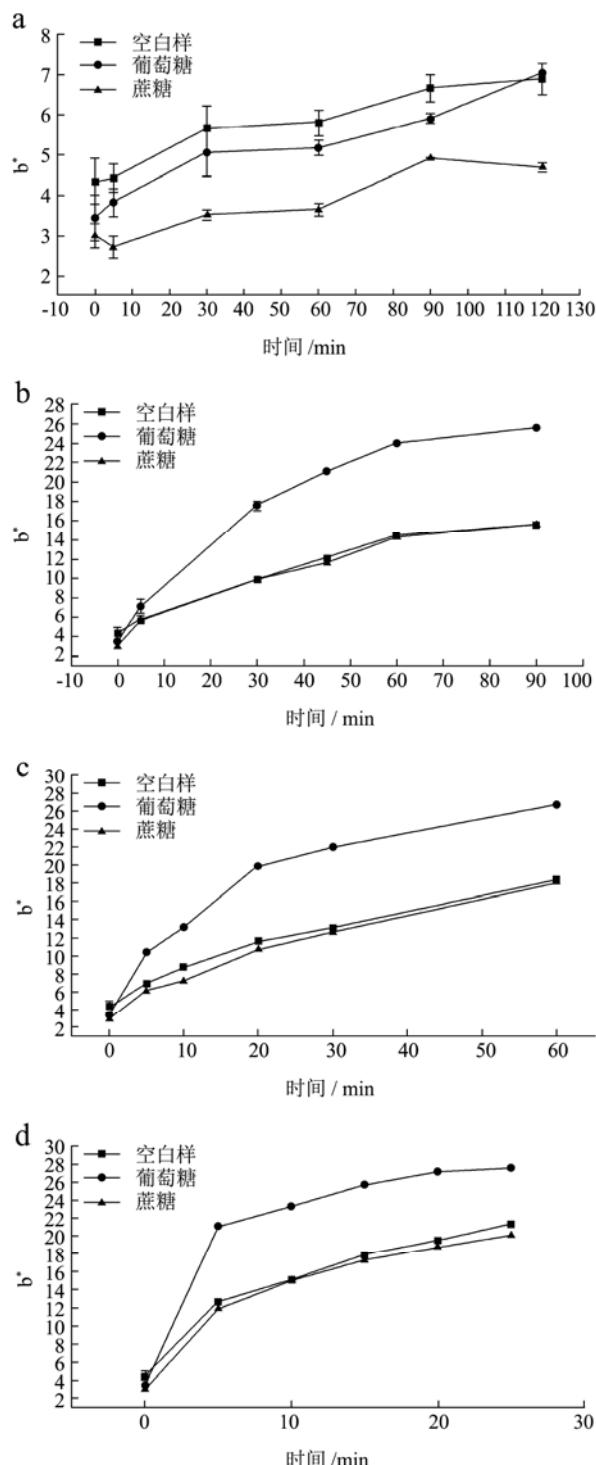


图1 不同条件下乳样品 $b^*$ 的变化

Fig.1 Changes in  $b^*$  values under different conditions

注：a: 90 °C, b: 105 °C, c: 110 °C, d: 121 °C。

从图1b、1c、1d中，可以发现加蔗糖和不加糖的

空白样，其褐变程度基本一致，这也充分说明了美拉德反应是存在于还原糖与氨基酸之间，蔗糖是非还原性糖，不存在游离的羰基，因而美拉德反应与乳样品中是否添加蔗糖无差异，该结果与吴惠玲<sup>[6]</sup>等的研究一致。但是，在90 °C（图1a）时，加蔗糖后样品比空白样的 $b^*$ 值小很多，其原因还有待研究。此外，再根据图1b、1c、1d中添加葡萄糖的曲线趋势，可以发现，在较高温度加热下，乳样品的美拉德反应速率先快后慢，尤其是在121 °C时，样品的 $b^*$ 在加热5 min时，就从开始的3.44达到21.13，继续加热到25 min时，其最终值是27.57。这可能是由于反应开始阶段，还原糖和氨基酸的浓度都较高，其反应速度快，之后还原糖和氨基酸的浓度降低，反应速度随之下降。

表3 不同加热条件下样品 $\Delta E$ 值的变化Table 3 Changes in  $\Delta E$  values under different heating conditions

温度	类别	$\Delta E$ 值					
		1	2	3	4	5	6
90 °C	空白样	/	1.37±0.05 <sup>b,C</sup>	1.92±0.18 <sup>a,B</sup>	2.03±0.22 <sup>a,B</sup>	2.57±0.30 <sup>a,A</sup>	2.76±0.35 <sup>b,A</sup>
	葡萄糖	1.95±0.51 <sup>B</sup>	1.48±0.19 <sup>b,C</sup>	1.10±0.39 <sup>b,C</sup>	1.13±0.13 <sup>c,C</sup>	1.95±0.14 <sup>b,B</sup>	3.35±0.10 <sup>a,A</sup>
	蔗糖	3.01±0.39 <sup>A</sup>	3.11±0.36 <sup>a,A</sup>	1.84±0.15 <sup>a,B</sup>	1.50±0.18 <sup>b,C</sup>	1.25±0.03 <sup>c,B,C</sup>	1.46±0.08 <sup>c,B,C</sup>
105 °C	空白样	/	1.7±0.17 <sup>b,E</sup>	6.11±0.02 <sup>b,D</sup>	8.88±0.06 <sup>b,C</sup>	11.78±0.25 <sup>b,B</sup>	13.47±0.17 <sup>c,A</sup>
	葡萄糖	1.95±0.51 <sup>E</sup>	2.94±0.74 <sup>a,E</sup>	18.27±0.45 <sup>a,D</sup>	23.41±0.16 <sup>a,C</sup>	28.69±0.15 <sup>a,B</sup>	31.05±0.09 <sup>a,A</sup>
	蔗糖	3.01±0.39 <sup>E</sup>	1.53±0.41 <sup>b,F</sup>	6.47±0.08 <sup>b,D</sup>	8.55±0.15 <sup>b,C</sup>	12.26±0.34 <sup>b,B</sup>	14.21±0.12 <sup>b,A</sup>
110 °C	空白样	/	2.94±0.27 <sup>b,E</sup>	4.65±0.37 <sup>b,D</sup>	7.79±0.36 <sup>b,C</sup>	9.60±0.26 <sup>b,B</sup>	16.64±0.08 <sup>c,A</sup>
	葡萄糖	1.95±0.51 <sup>F</sup>	7.81±0.11 <sup>a,E</sup>	11.87±0.22 <sup>a,D</sup>	21.41±0.15 <sup>a,C</sup>	24.81±0.16 <sup>a,B</sup>	32.98±0.35 <sup>a,A</sup>
	蔗糖	3.01±0.39 <sup>E</sup>	1.77±0.01 <sup>c,F</sup>	3.28±0.01 <sup>c,D</sup>	7.90±0.04 <sup>b,C</sup>	9.59±0.01 <sup>b,B</sup>	17.62±0.03 <sup>b,A</sup>
121 °C	空白样	/	8.98±0.32 <sup>b,E</sup>	12.07±0.43 <sup>c,D</sup>	15.59±0.34 <sup>b,C</sup>	18.05±0.4 <sup>b,B</sup>	20.38±0.32 <sup>b,A</sup>
	葡萄糖	1.95±0.51 <sup>F</sup>	24.06±0.16 <sup>a,E</sup>	27.63±0.31 <sup>a,D</sup>	32.00±0.06 <sup>a,C</sup>	34.37±0.14 <sup>a,B</sup>	35.26±0.06 <sup>a,A</sup>
	蔗糖	3.01±0.39 <sup>F</sup>	9.01±0.04 <sup>b,E</sup>	13.01±0.03 <sup>b,D</sup>	16.08±0.03 <sup>b,C</sup>	18.03±0.05 <sup>b,B</sup>	20.38±0.06 <sup>b,A</sup>

注：1、显著性水平 $P<0.05$ ；2、a, b, c表示同一列在相同加热温度和时间下，空白样、添加葡萄糖和蔗糖样品之间的显著性；3、A, B, C表示同一行添加同种糖在相同温度，不同加热时间的显著性；4、其中时间编号对应表1。

## 2.2 不同热处理对乳样品酸度变化的影响

基于pH是反映美拉德进行程度的重要参数<sup>[8,9]</sup>。实验测定了不同条件下样品pH的变化，其结果如图2所示。从图中可知，三种处理样品随着加热时间的增加，pH都呈现显著( $P<0.05$ )下降趋势，这与杨赫鸿<sup>[9]</sup>，Benjakul<sup>[8]</sup>等的研究结果一致。牛乳在美拉德反应过程中pH的下降主要是因为乳蛋白在反应过程中形成了有机酸，如甲酸、醋酸等，同时在该反应过程中消耗了氨基酸中的碱性基团，从而使得体系的pH表现出下降的趋势<sup>[9]</sup>。

由图2b、2c、2d中可以看出，添加葡萄糖的样品pH下降幅度最大，下降速度也最快。在相同加热时间时，添加葡萄糖的样品在不同加热温度时存在显著性

$\Delta E$ 值表示待测样品与对照样品之间的色差值， $\Delta E$ 越大，表示颜色变化越大。表3表示了在不同条件下的 $\Delta E$ 值。由表3可知， $\Delta E$ 值整体上是随着加热时间的延长和温度的升高而增大。添加葡萄糖的样品与未加糖、加蔗糖两种类型的样品存在着显著性差异( $P<0.05$ )。比较相同温度同种处理样品 $\Delta E$ 在不同加热时间的变化发现：添加葡萄糖的样品，90 °C时要加热到90 min后开始有显著性变化( $P<0.05$ )，105 °C时加热30 min后开始有显著性变化，而在110 °C和121 °C时只需加热5 min就开始出现显著性变化( $P<0.05$ )。以上结果充分表明美拉德反应的颜色变化(产生的颜色 $b^*$ 值和 $\Delta E$ )随着加热时间的延长和温度的提高而加深。

差异( $P<0.05$ )，温度越高，pH下降的越多。在121 °C时，加热25 min后，葡萄糖样品pH从6.53下降到5.83，整个过程中每隔5 min pH下降都存在着极显著差异( $P<0.001$ )。而添加蔗糖和空白样品其pH也有下降，但其下降幅度较小，这表明pH的变化与所添加糖的种类有关。这与杨赫鸿<sup>[9]</sup>在乳清蛋白粉中，Li<sup>[10]</sup>等在大米制品中的研究结果相似。

## 2.3 不同热处理对中间产物HMF(羟甲基糠醛)的影响

牛乳在加热过程中会发生美拉德反应，HMF是该过程中通过Amadori产物异构化以及随后糖的降解而产生的<sup>[11]</sup>。HMF的测定通常用来评估牛乳在加热和贮

存过程中中美拉德反应的程度<sup>[5, 12]</sup>。中间产物 HMF 的含量与吸光度呈正相关<sup>[13]</sup>, 因此, 可通过可见分光光度计的测量来反映含量的变化。不同加热条件下样品的吸光度如图 3 所示。

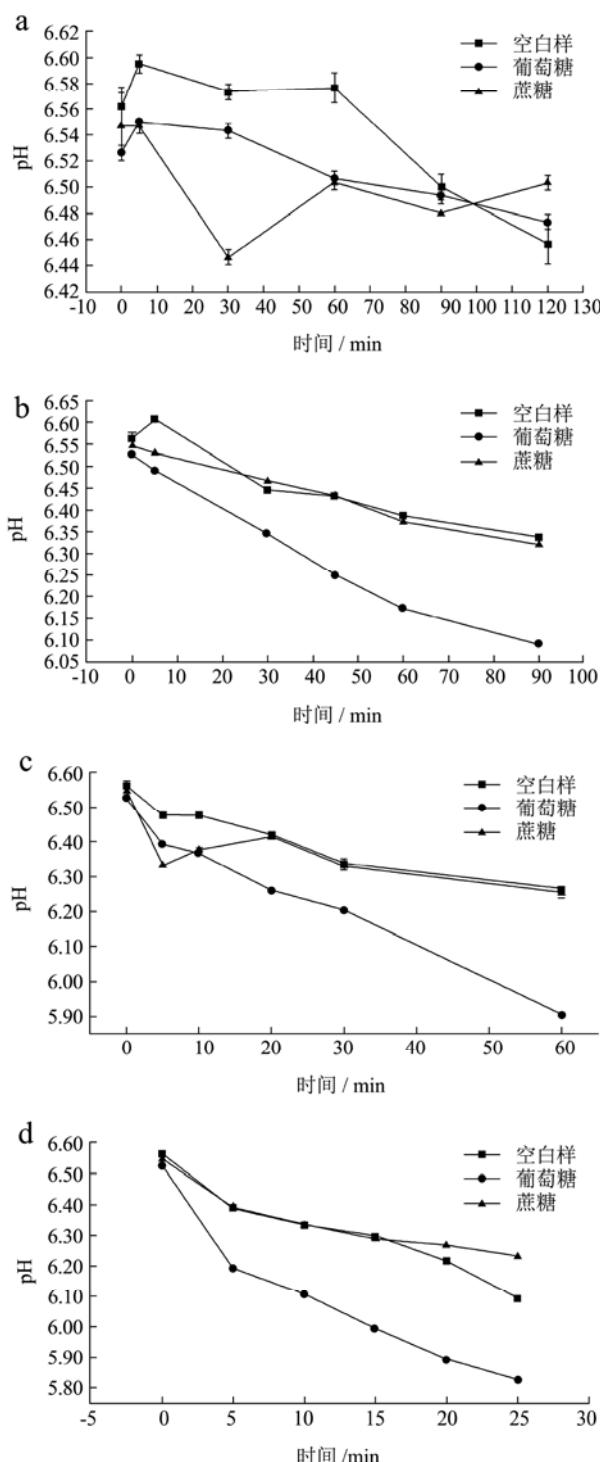


图 2 不同强度下乳样品 pH 变化

Fig.2 Changes in pH of milk samples under different conditions

注: a: 90 °C, b: 105 °C, c: 110 °C, d: 121 °C。

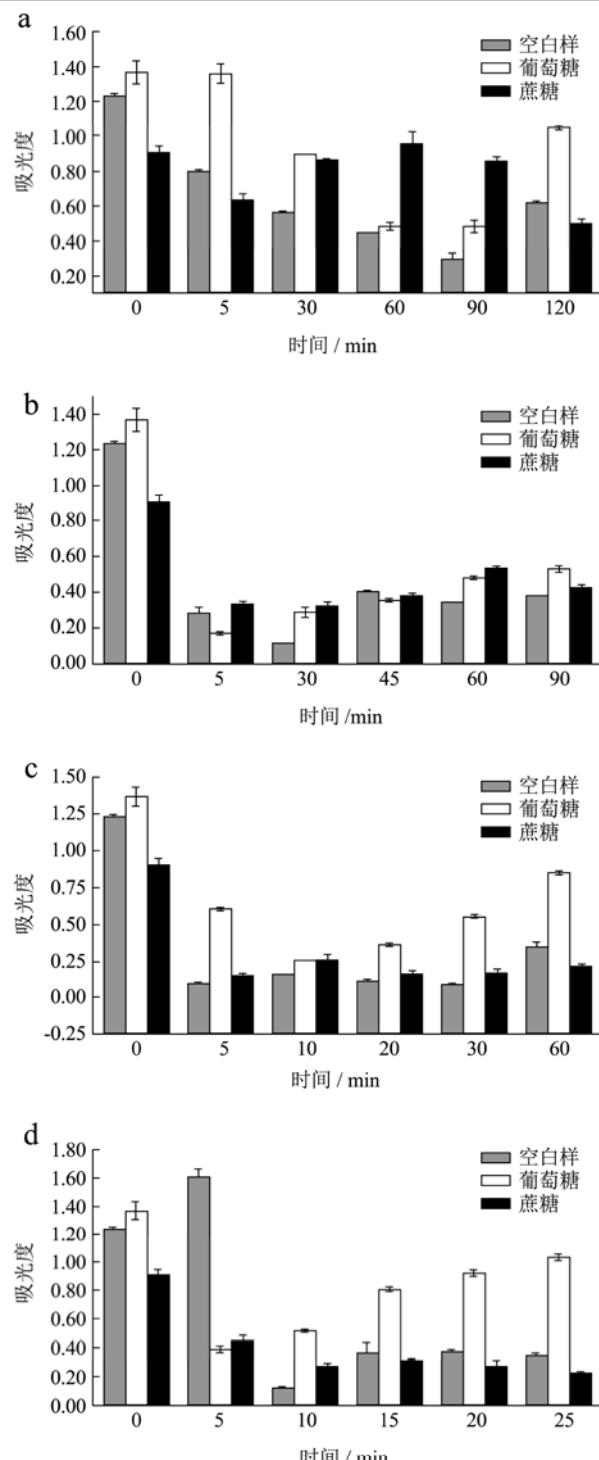


图 3 不同加热条件下乳样品吸光度的变化

Fig.3 Changes in the absorbance of milk samples under different heating conditions

注: a: 90 °C, b: 105 °C, c: 110 °C, d: 121 °C。

由图 3 可知, 样品中 HMF 随着加热时间的增加, 吸光度先迅速下降后上升。比较图 3a、3b、3c、3d 四幅图, 可以发现在 90 °C 时, 三类样品在加热的初

始阶段，其下降速率较其他三个温度条件较为缓慢。比较添加葡萄糖样品在相同加热时间，不同加热温度的差异性发现，加热 5 min 时，四种温度牛乳中 HMF 都存在着显著性差异 ( $P < 0.05$ )；加热 10 min 和 20 min 时，110 °C 和 121 °C 间都存在极显著差异 ( $P < 0.001$ )；加热 30 min 时，90 °C、105 °C 和 110 °C 间存在显著性差异 ( $P < 0.05$ )；加热 60 min 时，90 °C 和 105 °C 间差异性不显著 ( $P > 0.05$ )，与 110 °C 间存在显著性差异 ( $P < 0.05$ )。添加葡萄糖的样品与空白样和添加蔗糖样之间存在着显著性差异 ( $P < 0.05$ )；而添加蔗糖与空白样之间差异不显著 ( $P > 0.05$ )。

随着加热时间的延长，HMF 含量逐渐升高，说明美拉德反应程度逐渐加强。但对于添加蔗糖样品，随着加热时间的延长，呈现上升的趋势，然后又表现出微微下降的趋势，发生此现象的原因需进一步研究。同时，研究发现不同加热时间，吸光度的变化与总体的变化趋势存在不同，这可能与 HMF 的存在形式有关，Chavez-Servin<sup>[12]</sup>曾提出 HMF 存在形式包括游离的 HMF，与蛋白质聚合的 HMF（如 Amadori 产物）和形成 HMF 的前提物质。因此，在不同加热条件下，HMF 存在的不同形式可能导致结果差异。

#### 2.4 不同加热处理对乳样品风味的影响

由于样品经过不同条件的热处理后，会产生不同程度的美拉德反应，因而其产生的风味物质也会存在差异，电子鼻可以检测其风味物质的差异。本研究采用主成分分析法(Principal Component Analysis, PCA)进行分析，因电子鼻存在 10 个传感器，将其进行降维处理，得到二维空间显示特征变量。

图 4 表示不同糖添加样品在不同温度下的 PCA 得分图，横坐标 (PC1)、纵坐标 (PC2) 分别表示在 PCA 转换中得到的第一主成分和第二主成分的贡献率。在 90 °C、105 °C 和 110 °C 时，主成分 1 和主成分 2 的累计贡献率均大于 80%，提取了几乎所有变量的重要信息，因而可以很好的表征风味变化情况；而在 121 °C 时，主成分 1 和主成分 2 的累计贡献率达到 76.06%，主成分 3 的贡献率为 13.13%，所以 121 °C 处理时进行二维特征变量也可以达到较好的分析效果。由图 4 可以发现，随着加热时间的延长，各种样品均沿着 PC1 增大的方向移动，说明 PC1 可对不同加热时间处理样品进行较好的区分，但是对于添加葡萄糖，添加蔗糖和不加糖三类乳样品之间较难区别。

图 5 表示电子鼻传感器定性分析的载荷图。由图 5 可以发现，随着加热时间的延长，美拉德反应的产

物在各个传感器中出现明显变化，表明牛乳发生美拉德反应后会产生不同类型风味物质的变化。

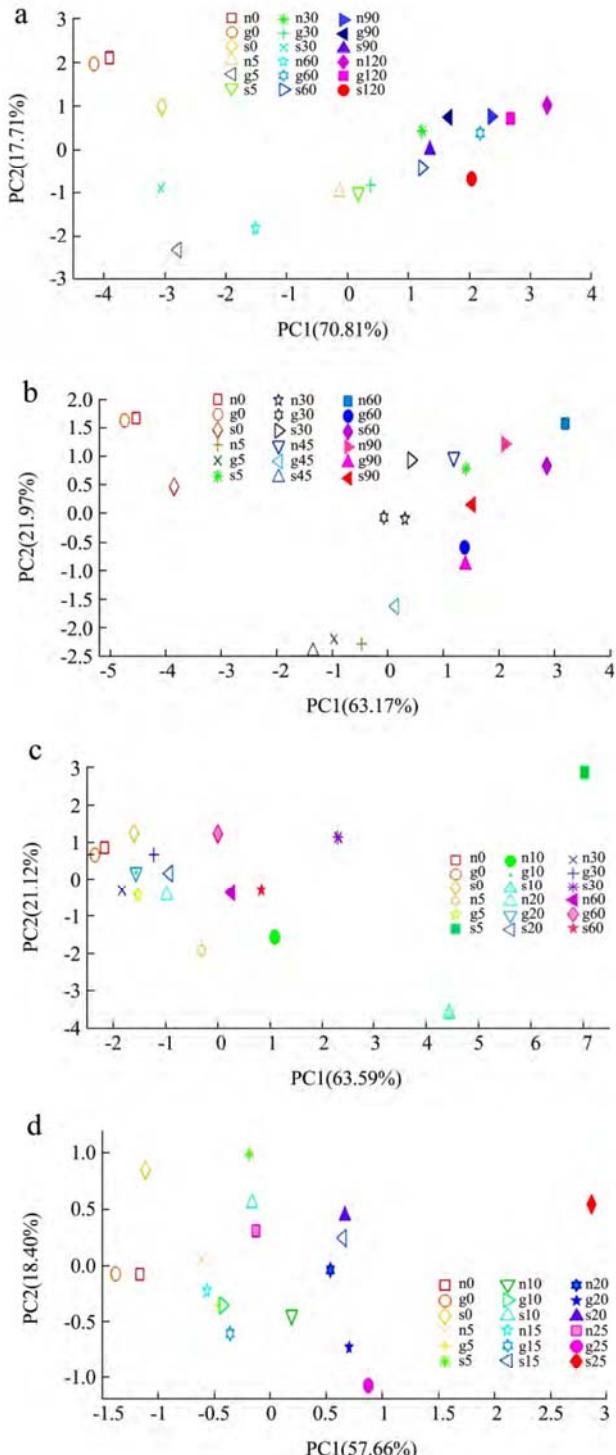


图 4 不同条件下乳样品风味的 PCA 定性分析得分图

Fig.4 PCA score plots of the flavor components in milk samples under different conditions

注：图中 a, b, c, d 分别表示在 90 °C、105 °C、110 °C、121 °C 下的加热温度；图右边标记 n, g, s 分别表示空白样、添加葡萄糖和添加蔗糖的样品，数字表示加热时间。

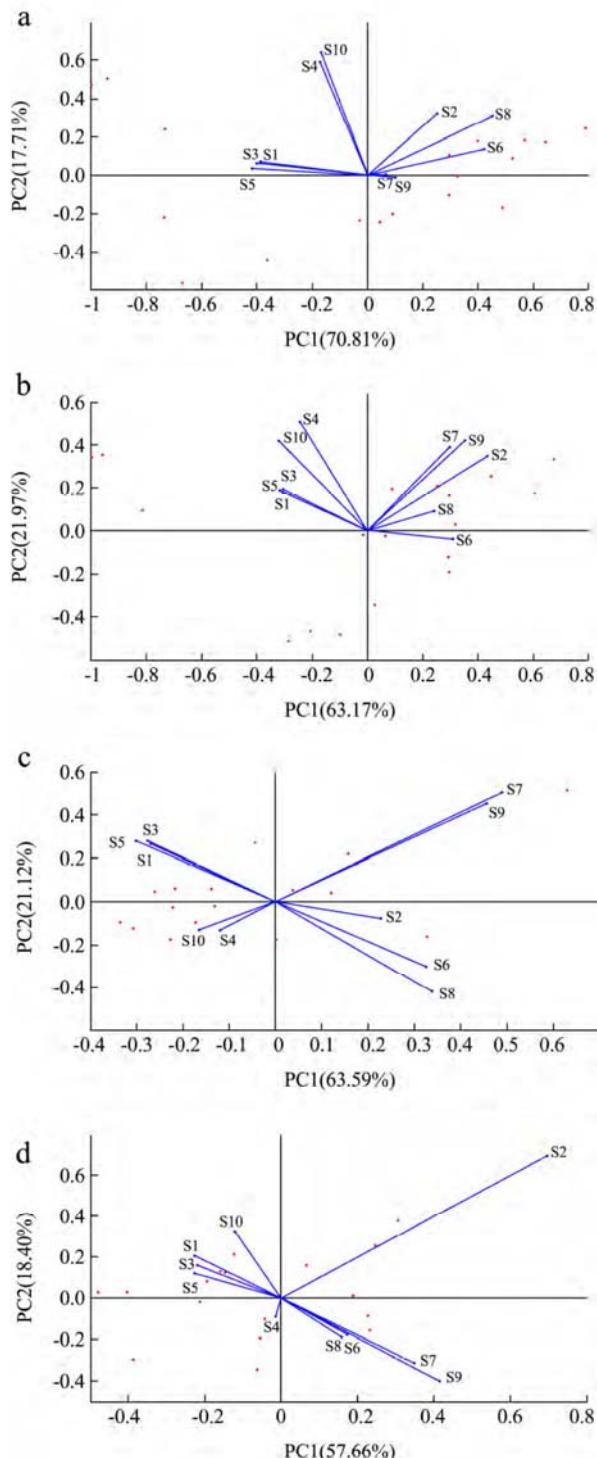


图5 不同条件下乳样品风味的PCA定性分析载荷图

Fig.5 PCA loading plots of flavor components in milk samples under different conditions

由图 5a 可以看出, 样品随着加热时间的延长, 传感器 2、8、6 发生较为显著的变化, 它们表示在该温度下样品中的含氮氧化合物、醇类物质、烷烃类物质发生改变; 图 5b 中, 传感器 7、9、2、8、6 的变化较为显著, 其中传感器 7 和 9 分别表示硫化物和芳香成分中的有机硫化物; 图 5c 中, 传感器 7、9 变化最明

显, 传感器 2、6、8 也较为明显; 图 5d 中, 传感器 2 变化最明显, 传感器 7、9、6、8 也有较明显的变化。由此也表明传感器 2、6、7、8、9 所代表的风味物质在牛乳加热过程中变化最为明显。已有研究表明牛乳在加热过程中, 牛乳会产生不同程度的风味变化, 牛乳的呈香物质构成十分复杂<sup>[14]</sup>, 其中, 硫基化合物对牛乳蒸煮味有着重要的贡献<sup>[15]</sup>。通过本研究发现随着加热时间的延长, 硫化合物、芳香类有机硫化物、含氮氧化合物、烷烃类物质和醇类物质的含量会逐渐增加, 然而对于添加葡萄糖, 添加蔗糖和不加糖三类乳样品之间较难区别, 需要在今后进一步研究。

### 3 结论

本文通过牛乳在不同加热条件下, 添加不同糖类物质, 研究其发生美拉德反应后颜色、pH、吸光度和风味物质的差异。结果表明随着加热时间的延长和加热温度的提高, 牛乳的褐变程度越剧烈, 色泽  $\Delta E$  存在着显著性差异 ( $P < 0.05$ )。而随着反应的进一步进行, 乳体系的 pH 值随之下降 (添加葡萄糖乳样品 pH 从 6.53 下降到 5.83), 中间产物 HMF 的浓度呈现先下降后上升的趋势。由电子鼻测定风味物质发现不同热处理会对牛乳中含硫、含氮化合物, 以及烷烃类和醇类物质产生影响。此外, 色泽、pH 和吸光度的变化结果表明添加葡萄糖能够明显促进牛乳发生美拉德反应。随着褐色乳饮料的普遍流行, 美拉德反应在牛乳中的应用将会得到越来越多的重视, 由于不同加热处理方式对牛乳美拉德反应程度会产生影响, 因而如何控制美拉德反应, 使牛乳产生愉悦的芳香风味将是今后的研究重点。

### 参考文献

- [1] Morales FJ, Boekel MAJS. A Study on advanced Maillard Reaction in heated casein/sugar solutions: fluorescence accumulation [J]. International Dairy Journal, 1997, 7: 675-683
- [2] 马志玲, 王延平. 乳及乳制品加工中的美拉德反应 [J]. 中国乳品工业, 2002, 30(3): 8-10  
MA Zhi-ling, WANG Yan-ping. Maillard reaction in milk and processed milk products [J]. China Dairy Industry, 2002, 30(3): 8-10
- [3] 杨晓倩, 刘小鸣, 周鹏. 前表面荧光法在牛奶美拉德反应检测中的应用 [J]. 食品工业科技, 2012, 33(16): 157-160  
YANG Xiao-qian, LIU Xiao-ming, ZHOU Peng. Application of front-face fluorescence spectroscopy for determination of maillard reaction in milk [J]. Science and

- Technology of Food Industry, 2012, 33(16): 157-160
- [4] 鄂来明,王薇,宋戈,等.HPLC 法测定乳品中的糠氨酸[J].中国乳品工业,2008,36(8):51-52  
E Lai-ming, WANG Wei, SONG Ge, et al. HPLC determination of furosine in dairy products [J]. China Dairy Industry, 2008, 36(8): 51-52
- [5] Giroux HJ, Houde J, Britten M. Use of heated milk protein-sugar blends as antioxidant in dairy beverages enriched with linseed oil [J]. LWT-Food Science and Technology, 2010, 43(9): 1373-1378
- [6] 吴惠玲,王志强,韩春,等.影响美拉德反应的几种因素研究[J].现代食品科技,2010,26:441-444  
WU Hui-ling, WANG Zhi-qiang, HAN Chun, et al. Factors affecting the maillard reaction [J]. Modern Food Science and Technology, 2010, 26: 441-444
- [7] Morales FJ, Romero C, Jimenez-Perez S. Evaluation of heat-induced changes in Spanish commercial milk: hydroxymethylfurfural and available lysine content [J]. International Journal of Food Science & Technology, 1996, 31(5): 411-418
- [8] Benjakul S, Lerttikul W, Bauer F. Antioxidant activity of Maillard reaction products from a porcine plasma protein-sugar model system [J]. Food Chemistry, 2005, 93(2): 189-196
- [9] 杨赫鸿,刘骞,孔保华,等.美拉德反应中乳清分离蛋白特性变化[J].食品科学,2012,33:98-105  
YANG He-hong, LIU Qian, KONG Bao-hua, et al. Changes in physical and chemical properties of whey protein isolate during maillard reaction [J]. Food Science, 2012,33:98-105
- [10] Li Y, Lu F, Luo C, et al. Functional properties of the Maillard reaction products of rice protein with sugar [J]. Food chemistry, 2009, 117(1): 69-74
- [11] Morales F J, Jimenez-Perez S. Study of hydroxymethylfurfural formation from acid degradation of the Amadori product in milk-resembling systems [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46(10): 3885-3890
- [12] Chavez-Servin JL, Castellote AI, Lopez-Sabater MC. Evolution of potential and free furfural compounds in milk-based infant formula during storage [J]. Food Research International, 2006, 39(5): 536-543
- [13] Claeys WL, Ludikhuyze LR, Hendrickx ME. Formation kinetics of hydroxymethylfurfural, lactulose and furosine in milk heated under isothermal and non-isothermal conditions [J]. Journal of Dairy Research, 2001, 68(02): 287-301
- [14] Li Y H, Zhang L W, Wang W J. Heat-induced changes in volatiles of milk and effects of thermal processing on microbial metabolism of yogurt [J]. Journal of Food Biochemistry, 2013, 96(8): 409-417
- [15] 杨楠.牛乳加热过程中的主要成分对其风味的影响[J].农产品加工,学刊,2007,6:81-83  
YANG Nan. Influnce of heat treatment on the flavors from cow milk [J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2007,6: 81-83