

羊乳脂奶酪酱与牛乳脂奶酪酱风味机理对比分析

高洪武¹, 吴朋谕¹, 高佳嘉¹, 马晓明², 刘子汇², 汪建明^{1*}, 杨晨^{1*}

(1. 天津科技大学 食品科学与工程学院, 天津 300457; 2. 宜品乳业(青岛)集团有限公司, 山东 青岛 266600)

摘要: 羊乳脂中含有丰富的中短链脂肪酸, 可以赋予奶酪独特的风味, 但目前对于羊乳脂在食品奶酪加工中的应用尚且不多。该文通过两步法制备羊乳脂奶酪酱 (sheep milk fat cheese sauce, SMFCS) 和牛乳脂奶酪酱 (cow milk fat cheese sauce, CMFCS), 验证羊乳脂代替牛乳脂在奶酪制备中的可行性。结果表明, 羊乳脂中的中短链脂肪酸比牛乳脂中含量更高, 且羊乳脂中没有检测到对羊膻味影响较大的支链脂肪酸, 羊乳脂膻味较淡。采用气相色谱-质谱法鉴定 CMFCS 和 SMFCS 制备过程中挥发性化合物的动态变化, 结果显示, CMFCS 中共检测到 53 种挥发性化合物, SMFCS 共检测到 42 种挥发性化合物, 且 SMFCS 中醛醇类化合物在制备过程中比 CMFCS 检出少。电子鼻结果显示 SMFCS 比 CMFCS 和市售酶改性奶酪中苯类芳香成分、无机硫化物芳香成分及长链烷烃芳香成分含量更高。以上结果可为羊乳脂代替牛乳脂在奶酪中的应用提供参考。

关键词: 羊乳脂; 牛乳脂; 酶解; 奶酪酱; 风味机理

A Comparative Analysis of Flavor Mechanism between Sheep Milk Fat Cheese Sauce and Cow Milk Fat Cheese Sauce

GAO Hongwu¹, WU Pengyu¹, GAO Jiajia¹, MA Xiaoming², LIU Zihui², WANG Jianming^{1*}, YANG Chen^{1*}

(1. College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Yipin Dairy (Qingdao) Group Co., Ltd., Qingdao 266600, Shandong, China)

Abstract: Sheep milk fat is rich in short- and medium-chain fatty acids, which can provide a distinctive flavor to cheese, but there is a limited application of sheep milk fat in food cheese processing. In this study, sheep milk fat cheese sauce (SMFCS) and cow milk fat cheese sauce (CMFCS) were prepared by a two-step method to assess the feasibility of sheep milk fat as a substitute for cow milk fat in cheese preparation. The results showed that the content of medium- and short-chain fatty acids in sheep milk fat was higher than that in cow milk fat. Notably, the branched-chain fatty acids, which exert a greater impact on sheep's nastiness, were not detected in sheep milk fat, resulting in a milder taste. The dynamic changes of volatile compounds during the preparation of CMFCS and SMFCS were identified by gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that a total of 53 volatile compounds were detected in CMFCS and 42 volatile compounds were detected in SMFCS, with fewer aldehyde and alcohol compounds in SMFCS during preparation. The results of electronic nose indicated that SMFCS had higher content of benzene, inorganic sulfide and long-chain alkane aromatic components as compared with CMFCS and commercially available enzyme-modified cheese. The above results provide a reference for the application of sheep milk fat as a substitute for cow milk fat in cheese.

Key words: sheep milk fat; cow milk fat; enzymolysis; cheese sauce; flavor mechanism

引文格式:

高洪武, 吴朋谕, 高佳嘉, 等. 羊乳脂奶酪酱与牛乳脂奶酪酱风味机理对比分析[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(5): 122-130.

GAO Hongwu, WU Pengyu, GAO Jiajia, et al. A Comparative Analysis of Flavor Mechanism between Sheep Milk Fat Cheese Sauce and Cow Milk Fat Cheese Sauce[J]. Food Research and Development, 2024, 45(5): 122-130.

作者简介: 高洪武 (1998—), 男 (汉), 在读硕士研究生, 研究方向: 动物资源与功能食品。

*通信作者: 汪建明 (1972—), 女, 教授, 研究方向: 食品科学与营养、农产品加工; 杨晨 (1984—), 女, 副教授, 研究方向: 食品科学与营养、食品水胶体。

奶酪是脂肪和蛋白质浓缩的产品^[1],在食品工业中具有一定的商业价值。奶酪因其独特的风味和质地深受消费者欢迎而成为一种珍贵的食材。使用不同来源的乳制品、发酵剂、酶制剂等,可生产出不同风味的奶酪^[2]。奶酪的风味主要来自3个途径,即蛋白质水解^[3]、脂肪水解^[4]和糖酵解^[5]。奶酪的成熟在风味特性的形成中起着重要作用,每种奶酪都有不同浓度的挥发性化合物^[6]。

酶改性奶酪(enzyme modified cheese, EMC)是一种天然奶酪的灵活替代品,在食品配方中具有广泛的应用,被用于提高加工食品中的奶酪风味^[7]。EMC通过酶水解脂肪和蛋白质产生,在短时间内可以获得浓郁的奶酪风味。EMC中的蛋白质被蛋白酶水解为更多的可溶性肽和氨基酸,脂肪被脂肪酶水解为游离脂肪酸^[8]。其中中短链游离脂肪酸(free fatty acid, FFA)的释放直接改变了奶酪的风味^[9],同时,FFA是酯、酮、醇、内酯和醛等物质的前体物^[10]。此外,EMC还可以强化现有的奶酪味道,或为味道更平淡的奶酪产品赋予特定的奶酪特性^[11]。

动物油脂通常作为调味品食用,以增加食品的风味,如牛油^[12]和羊牛油^[13]。牛油和羊牛油分别从牛奶和羊奶中提取得到^[14],故称其为牛乳脂^[15]和羊乳脂^[16],它们具有较高的营养价值,且独特的口感和成分是其它食物不能比拟的^[17-18]。牛乳脂和羊乳脂中含有大量的饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸^[19],但羊乳脂比牛乳脂含有更多的中短链脂肪酸,中短链脂肪酸被认为对奶酪酱风味起关键作用,如丁酸、己酸、辛酸等^[16]。此外,中短链脂肪酸还具有增加胃肠激素分泌、改善肠道菌群等作用,有利于人体的消化吸收^[14]。同时,这些中短链脂肪酸还可以通过羊乳脂中的长链脂肪酸代谢生产,大大提高奶酪酱风味^[20-21]。除脂解外,奶酪酱风味的来源还与蛋白酶水解和乳糖发酵有关。传统酶改性奶酪酱制备都是通过牛乳脂制备,羊乳脂制备酶改性奶酪酱的研究鲜见。

本研究分别将牛乳脂和羊乳脂加入到经乳酸菌发酵的奶液中,通过蛋白酶和脂肪酶两步酶解制备具有特殊风味的酶解奶酪酱,通过气相色谱-质谱联用(gas chromatography mass spectrometry, GC-MS)仪、电子鼻等分析手段,研究羊乳脂奶酪酱(sheep milk fat cheese sauce, SMFCS)和牛乳脂奶酪酱(cow milk fat cheese sauce, CMFCS)制备过程中挥发性化合物动态变化及与市售 EMC 在电子鼻香气上的差异,以期羊乳脂代替牛乳脂在酶改性奶酪酱制备中的可行性提供参考。

1 材料与方

1.1 材料与试剂

全脂奶粉、牛油:宜品乳业(青岛)集团有限公

司;牛油:内蒙古华琳食品有限公司;风味蛋白酶(初始 pH6.5)、中性蛋白酶(初始 pH7.0):青岛吉宝中新国际贸易有限公司;乳酸乳球菌、脂肪酶 CAPALASE C(初始 pH6.5)、脂肪酶 CAPALASE L(初始 pH6.5)、EMC:帝斯曼(中国)有限公司;三聚磷酸钠、柠檬酸钠:天津市风船化学试剂科技有限公司;山梨酸钾、黄原胶、果胶、刺槐豆胶:河南万邦化工科技有限公司。所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

自动凯氏定氮仪(K9840):山东海能科学仪器有限公司;电子分析天平(ME204)、pH计(FE28):梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;三温三控水槽(DK-8D)、电热鼓风干燥箱(DF-101S):上海博迅实业有限公司医疗设备厂;电子鼻(PEN3):德国 AIRSENEs 公司;气相色谱-质谱联用仪(ISQ7000):美国赛默飞世尔科技公司。

1.3 试验方法

1.3.1 加工工艺

将全脂奶粉与水按照料液比 1:2 (g/mL)配成全脂奶液,经乳酸乳球菌 37 °C 发酵 24 h 制成发酵奶液,发酵奶液在 65 °C 灭菌 30 min,冷却至室温。再向发酵奶液中加入 25% (质量分数)油脂(牛油或牛油)、2% 柠檬酸钠、1% 三聚磷酸钠,20 MPa 均质制得待酶解奶酪酱。向均质后的奶酪酱中加入 0.15% 蛋白酶(中性蛋白酶与风味蛋白酶质量比为 1:2),在 45 °C、200 r/min 振荡培养箱酶解 7 h,然后在 80 °C 恒温水浴锅中灭菌 30 min,冷却至室温。最后,向经蛋白酶酶解完的奶酪酱中加 1.5% 脂肪酶(脂肪酶 CAPALASE C 与脂肪酶 CAPALASE L 质量比为 2:1),在 40 °C、200 r/min 振荡培养箱中脂解 10 h。将脂解完的样品在 80 °C 恒温水浴锅中灭菌 30 min,冷却,加入 0.1% 山梨酸钾、0.5% 稳定剂(0.1% 黄原胶、0.15% 果胶、0.25% 刺槐豆胶)均质(40 MPa, 20 min)得到成品。

1.3.2 理化成分测定

参照 GB 5009.5—2016《食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定》测定样品中粗蛋白含量;参照 GB 5009.6—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》测定样品中粗脂肪含量;参照 GB 5009.3—2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》测定样品中水分含量;参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》测定样品中酸价;根据 Bas 等^[3]的方法,测定 pH4.6 和 12% 三氯乙酸(trichloroacetic acid, TCA)下的可溶性氮(soluble nitrogen, SN),测量蛋白水解程度;在室温下,将 pH 计插入样品中测量样品 pH 值。

1.3.3 游离脂肪酸测定

参照杜文斌等^[22]的方法并稍作修改,称取 120 mg 油脂样品于 25 mL 具塞试管中,加入 2 mL 氢氧化钾-甲醇溶液,置于 60 °C 超声波清洗器中振荡 15 min 后取

出。静置 15 min, 添加 2 mL 正己烷作为萃取剂萃取脂肪酸甲酯, 盖上玻璃塞振摇 30 s 后静置 10 min, 分层后吸取 1 mL 上清液于装有 0.5 g 无水硫酸钠的离心管中, 涡旋均匀, 4 000 r/min 离心 2 min, 取上清液经有机滤膜过滤(0.45 μm)后用气相色谱-质谱联用仪分析。

1.3.4 挥发性风味物质测定

参照 Kendirci 等^[4]的方法测定挥发性风味物质, 准确称取 5 g 样品于 20 mL 的样品瓶中, 于(60 \pm 0.5) $^{\circ}\text{C}$ 水浴恒温平衡 15 min, 将三相萃取头插入样品瓶中顶空萃取 40 min 后, 取出萃取头, 再插入 GC-MS 进样口吸取 15 min, 检测其挥发性组分。

1.3.5 电子鼻测定

电子鼻由 10 个金属氧化物半导体传感器组成^[23]。检测条件参照柏霜等^[24]的方法并稍作改动, 取 5 g 样品放入顶空瓶中待测, 设定电子鼻检测条件: 内部流量 400 mL/min, 进样流量 2 mL/min, 检测时间 150 s, 并每秒记录传感器信号。

1.4 统计分析

所有测定均采用 3 个平行试验, 方差分析和邓肯检验使用 SPSS 统计包程序进行数据分析, $P < 0.05$ 表示具有统计学意义。使用 Origin 2021 进行作图分析。

2 结果与分析

2.1 牛乳脂与羊乳脂脂肪酸分析

为比较牛乳脂与羊乳脂中脂肪酸组成及含量差异, 对牛乳脂和羊乳脂进行酯交换处理, 并对处理后的样品进行脂肪酸定性定量分析, 结果如表 1 所示。

表 1 牛乳脂与羊乳脂脂肪酸组成成分分析
Table 1 Analysis of fatty acid composition of cow fat and sheep fat

化合物名称	化学式	峰面积/%	
		牛乳脂	羊乳脂
饱和脂肪酸			
己酸	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	0.60 \pm 0.05 ^b	0.78 \pm 0.03 ^a
辛酸	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	0.52 \pm 0.04 ^b	1.23 \pm 0.06 ^a
癸酸	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	1.97 \pm 0.08 ^b	5.72 \pm 0.23 ^a
月桂酸	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$	3.13 \pm 0.16 ^b	4.90 \pm 0.28 ^a
十三酸	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	0.10 \pm 0.01	-
十四酸	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	11.11 \pm 0.36 ^a	11.84 \pm 0.49 ^a
12-甲基十三烷酸	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	-	0.07 \pm 0.01
12-甲基十四烷酸	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	0.49 \pm 0.03 ^a	0.35 \pm 0.02 ^b
十五酸	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	1.42 \pm 0.10 ^a	1.04 \pm 0.09 ^b
棕榈酸	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	35.40 \pm 1.05 ^a	31.52 \pm 0.71 ^b
十七酸	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	1.08 \pm 0.06 ^a	1.08 \pm 0.07 ^a
14-甲基十六烷酸	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	0.56 \pm 0.04	-

续表 1 牛乳脂与羊乳脂脂肪酸组成成分分析

Continue table 1 Analysis of fatty acid composition of cow fat and sheep fat

化合物名称	化学式	峰面积/%	
		牛乳脂	羊乳脂
饱和脂肪酸			
硬脂酸	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$	13.18 \pm 0.23 ^a	12.87 \pm 0.39 ^a
18-甲基十九烷酸	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	-	0.35 \pm 0.06
二十酸	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$	0.17 \pm 0.02	-
二十四酸	$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$	0.36 \pm 0.04	-
总计		70.09 \pm 2.27 ^a	71.75 \pm 2.44 ^a
不饱和脂肪酸			
十六碳烯酸(顺-9)	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2$	1.62 \pm 0.05 ^a	0.74 \pm 0.03 ^a
顺-10-碳烯酸	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	0.23 \pm 0.02 ^b	0.27 \pm 0.01 ^a
亚油酸	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$	2.84 \pm 0.12 ^a	4.93 \pm 0.36 ^a
反式油酸	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$	24.12 \pm 0.89 ^a	19.19 \pm 0.76 ^a
顺式-11-十八烯酸	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$	-	2.67 \pm 0.14
反亚油酸	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$	0.54 \pm 0.06	-
顺-5, 8, 11, 14-二十碳四烯酸	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_2$	0.19 \pm 0.03	-
顺-11-二十烯酸	$\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_2$	0.22 \pm 0.04	-
二十二碳三烯酸(顺-13, 16, 19)	$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_2$	0.12 \pm 0.02	-
总计		29.88 \pm 1.23 ^a	27.80 \pm 1.30 ^a

注: 同行不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$); -表示未检出。

脂肪的脂肪酸组成对风味有重要影响, 不同脂肪酸的氧化速率不同, 氧化产生的挥发性风味化合物也不同^[25]。由表 1 可看出, 牛乳脂中共检测到 22 种脂肪酸, 羊乳脂中共检测出 17 种脂肪酸; 牛乳脂中饱和脂肪酸含量为 70.09%, 不饱和脂肪酸含量为 29.88%, 羊乳脂中饱和脂肪酸含量为 71.75%, 不饱和脂肪酸含量为 27.80%。牛乳脂和羊乳脂中短链脂肪酸, 总含量分别为 6.22%、12.63%, 羊乳脂中的中短链脂肪酸含量为牛乳脂中 2 倍多。从单一中短链脂肪酸看, 羊乳脂中的己酸、辛酸、癸酸、月桂酸含量分别为 0.78%、1.23%、5.72%、4.90%, 而牛乳脂中的己酸、辛酸、癸酸、月桂酸含量分别为 0.60%、0.52%、1.97%、3.13%。Liu 等^[26]认为月桂酸等中短链脂肪酸对人体具有更多益处, 包括调节肠道微生物和维持肠道屏障。因此, 将羊乳脂应用于奶酪酱的生产加工中更有利于人体健康。此外, 羊乳脂中还含有大量十四酸、棕榈酸、硬脂酸和反式油酸, 它们可以通过代谢产生中短链脂肪酸。这与 Ahmad 等^[25]的研究结果类似。

此外, 对羊乳脂膻味影响比较大的挥发性支链脂肪酸, 如 4-甲基辛酸、4-乙基辛酸^[22], 在羊乳脂中未检测到。羊乳脂中会产生不良风味的中短链脂肪酸和硬脂酸与牛乳脂中差别不是很大, 羊乳脂中含量为 25.5%, 牛乳脂中含量为 19.4%, 因此本研究所用羊乳

脂的膻味较淡。

2.2 CMFCS 与 SMFCS 理化成分分析

为了研究 CMFCS、SMFCS 与 EMC 理化成分区别,对三者理化成分结果进行分析,结果如表 2 所示。

表 2 CMFCS、SMFCS 与 EMC 理化成分分析

Table 2 Physicochemical analysis of CMFCS, SMFCS and EMC

样品	粗蛋白含量/%	粗脂肪含量/%	水分含量/%	pH 值	12%TCA-SN/%	酸价/(mg/g)
CMFCS	7.53±0.22 ^b	24.31±2.34 ^a	51.66±1.09 ^b	5.30±0.15 ^a	45.39±1.57 ^a	19.69±1.23 ^a
SMFCS	7.22±0.45 ^b	22.51±2.68 ^a	52.44±0.87 ^b	5.36±0.12 ^a	46.15±1.30 ^a	19.19±1.46 ^a
EMC	8.93±0.10 ^a	22.12±2.55 ^a	55.35±0.94 ^a	5.13±0.05 ^a	46.69±1.12 ^a	20.60±0.94 ^a

注:同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

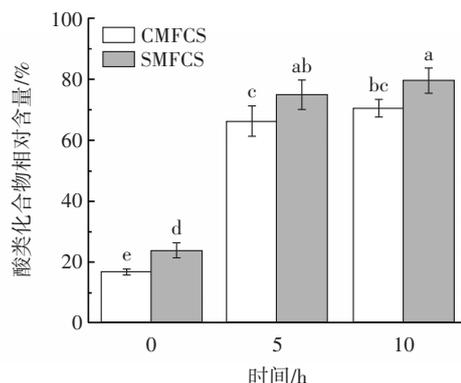
由表 2 可知,SMFCS 与 CMFCS 在粗蛋白含量、粗脂肪含量、水分含量、酸价等理化成分上无显著性差异。CMFCS 中粗蛋白和水分含量分别为 7.53%、51.66%,市售 EMC 的粗蛋白和水分含量分别为 8.93%、55.35%,市售 EMC 的粗蛋白和水分含量更高,这可能是由于所用原料和生产配方不同。这些结果与 Kendirci 等^[4]研究的酶改性奶酪有所不同,其所制备的酶改性奶酪水分

含量更高,为 75.66%~77.20%;脂肪含量更低,为 10.88%~11.88%,这可能与脂肪酶的酶解底物密切相关。

2.3 CMFCS 与 SMFCS 脂解过程中挥发性化合物变化

2.3.1 酸类化合物变化

脂肪酶水解脂肪、蛋白酶水解蛋白和乳糖发酵是奶酪酱酸类成分最主要来源,酸类是含量最丰富的挥发性风味化合物,其对奶酪风味贡献较大^[27]。CMFCS 与 SMFCS 脂解过程中酸类化合物变化见图 1 和表 3。



不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

图 1 CMFCS 与 SMFCS 脂解过程中酸类化合物相对含量变化
Fig.1 Changes in the relative amount of acid compounds during the lipolysis of CMFCS and SMFCS

表 3 CMFCS 与 SMFCS 脂解过程中酸类化合物种类及其相对含量

Table 3 The types and relative contents of acid compounds in the lipolysis of CMFCS and SMFCS

化合物名称	CMFCS			SMFCS		
	0 h	5 h	10 h	0 h	5 h	10 h
乙酸	10.51±0.18 ^b	3.95±1.05 ^{cd}	2.79±0.25 ^{cd}	21.64±2.07 ^a	4.78±0.31 ^c	2.12±0.35 ^d
丁酸	3.39±0.44 ^d	10.38±0.43 ^c	12.93±0.69 ^b	1.13±0.26 ^c	10.94±1.03 ^c	14.13±0.60 ^a
丙基丙二酸	-	0.22±0.01 ^a	-	0.13±0.02 ^b	-	-
3-甲基-1-丁酸	0.12±0.02	-	-	-	-	-
异戊酸	-	-	0.14±0.01 ^c	-	0.16±0.02 ^b	0.20±0.03 ^a
戊酸	-	-	-	-	0.48±0.02 ^b	1.11±0.07 ^a
己酸	0.82±0.10 ^d	24.35±1.49 ^c	28.54±0.79 ^b	-	29.19±1.02 ^b	34.48±1.22 ^a
辛酸	0.55±0.02 ^b	14.88±1.07 ^a	15.42±0.87 ^a	-	15.23±1.10 ^a	17.47±1.42 ^a
壬酸	-	0.34±0.01 ^a	0.33±0.17 ^a	-	0.28±0.04 ^b	0.28±0.02 ^b
癸酸	0.26±0.01 ^c	10.33±0.78 ^b	9.16±0.13 ^b	-	12.15±1.04 ^a	9.21±0.08 ^b
3-甲基癸酸	-	-	-	-	0.18±0.02	-
3-羟基月桂酸	-	-	-	-	0.13±0.02	-
十二酸	0.12±0.02 ^c	1.00±0.03 ^a	0.73±0.06 ^{ab}	-	0.80±0.04 ^a	0.44±0.04 ^b
十三酸	-	0.15±0.05	-	-	-	-
十五酸	-	-	-	-	0.10±0.02	-
棕榈酸	0.55±0.06 ^a	0.30±0.04 ^b	0.10±0.00 ^b	0.61±0.03 ^a	0.26±0.05 ^b	0.08±0.00 ^b

注:同行不同小写字母表示差异显著($P<0.05$);-表示未检出。

由图 1 可以看出,在脂解前 CMFCS 与 SMFCS 均含有大量的酸类化合物,这可能是由乳酸菌发酵导

致,而其他酸类则由油脂本身携带或受热水解导致^[27]。在脂解的整个过程中两种奶酪酱酸类相对含量均呈现

了增加趋势。

由表3可知,在脂解过程中,SMFCS的酸类化合物相对含量整体高于CMFCS。丁酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、正癸酸和十一酸,被认为是通过脂解产生的,脂解是CMFCS和SMFCS风味的重要来源,这与Miri等^[11]的研究结果一致。此外,3-甲基癸酸和3-甲基-1-丁酸被认为是由蛋白质经过初级代谢产生的支链氨基酸^[7]。从脂解的全过程看,挥发性脂肪酸含量的增加主要是丁酸(奶酪酸味)、己酸(奶酪酸味)、辛酸(奶酪味、酒味)、癸酸(油脂味、酸味)含量的增加。与CMFCS相比,SMFCS中具有更浓郁的奶酪酸味,因为其含有更高含量的丁酸和己酸。Noronha等^[7]指出丁酸的含量对奶酪的风味有决定作用。在SMFCS脂解的整个过程中均未检测到对羊膻味影响比较大的支链脂肪酸4-甲基辛酸、4-乙基辛酸。

2.3.2 酮类化合物变化

酮类化合物是奶酪酱中重要的挥发性风味物

表4 CMFCS与SMFCS脂解过程中酮类化合物种类及其相对含量

Table 4 The types and relative contents of ketones in the lipolysis of CMFCS and SMFCS

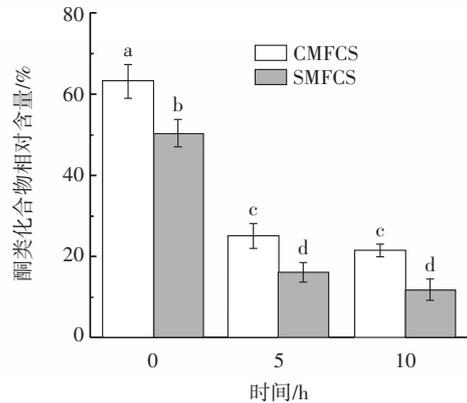
化合物名称	CMFCS			SMFCS		
	0 h	5 h	10 h	0 h	5 h	10 h
2,3-丁二酮	8.85±0.24 ^b	2.93±0.34 ^d	2.19±0.23 ^d	20.63±1.80 ^a	5.63±1.17 ^c	2.43±0.55 ^d
2-戊酮	1.12±0.09 ^a	0.37±0.05 ^b	0.45±0.07 ^b	1.42±0.04 ^a	0.28±0.04 ^b	0.39±0.03 ^b
3-羟基-2-丁酮	7.50±0.11 ^a	5.38±0.38 ^b	5.26±0.51 ^b	18.40±0.22 ^a	7.62±0.91 ^b	4.97±1.21 ^b
2-己酮	0.27±0.03	-	-	-	-	-
2-庚酮	24.09±0.95 ^a	5.64±0.88 ^c	5.12±0.38 ^c	8.73±1.18 ^b	1.29±0.09 ^c	2.74±0.18 ^d
2-辛酮	0.67±0.09	-	-	-	-	-
2-壬酮	16.44±2.29 ^a	6.94±0.89 ^b	5.13±0.22 ^c	0.90±0.05 ^d	0.81±0.03 ^d	0.90±0.29 ^d
2-癸酮	0.15±0.03	-	-	-	-	-
2-十一酮	3.13±0.20 ^a	2.60±0.28 ^a	2.30±0.07 ^a	0.18±0.02 ^b	0.33±0.08 ^b	0.24±0.03 ^b
2-十三酮	0.73±0.23 ^a	0.87±0.07 ^a	0.78±0.04 ^a	-	-	-
2-十五酮	0.12±0.02 ^a	0.15±0.01 ^a	-	-	-	-
2-十九酮	-	-	0.14±0.02	-	-	-

注:同行不同小写字母表示差异显著($P<0.05$);-表示未检出。

由图2可知,酮类化合物在脂解初始含量均最高,随着脂解时间的延长,酮类化合物相对含量逐渐下降,在脂解前5h内下降最快。这是大量脂肪酸产生的原因,这与2.3.1酸类化合物的研究结果一致。

由表4可知,在脂解过程中,2-庚酮(水果香味)、2,3-丁二酮(发酵香味、乳香味)和3-羟基-2-丁酮(奶香味)在CMFCS与SMFCS中含量占比最大。2-庚酮被认为是爱门塔尔和戈尔戈佐拉奶酪中的重要风味化合物^[28]。但SMFCS中2,3-丁二酮和3-羟基-2-丁酮含量更高,因此SMFCS中有更浓郁的发酵酸奶味和奶香味;CMFCS中水果香味更浓,发酵香味和奶香味较淡。

质^[1]。CMFCS与SMFCS脂解过程中酮类化合物变化见图2和表4。



不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

图2 CMFCS与SMFCS脂解过程中酮类化合物相对含量变化

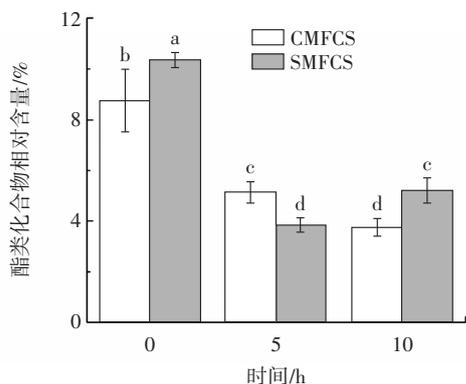
Fig.2 Changes in the relative amount of ketones during the lipolysis of CMFCS and SMFCS

在脂解结束时,CMFCS中还含有较多的2-壬酮(果酒香味)和2-十一酮(油脂和柑橘类味),含量分别约为5.13%和2.30%,这可能会对CMFCS的奶酪风味产生负面影响,而在SMFCS中2-壬酮和2-十一酮含量仅为0.90%和0.24%。此外,酮类物质具有低感知阈值和典型气味,被认为是奶酪特征风味的重要贡献者^[27]。

2.3.3 酯类化合物变化

微生物和化学反应是酯类物质的主要来源^[2]。CMFCS与SMFCS脂解过程中酯类化合物变化见图3和表5。

如图3所示,在脂解初始和脂解结束时SMFCS中



不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

图3 CMFCS与SMFCS脂解过程中酯类化合物相对含量变化
Fig.3 Changes in the relative amount of esters during the lipolysis of CMFCS and SMFCS

的酯类物质相对含量高于CMFCS。如表5所示,CMFCS与SMFCS在脂解过程中酯类物质的种类呈现了无规则变化,在脂解结束时,CMFCS中仅检测到辛酸乙酯、9-十八烯酸甲酯、4-乙基苯甲酸环戊酯,且占总挥发性风味物质比例较小;SMFCS中检测到4-乙基苯甲酸环戊酯、邻苯二甲酸二丁酯、14-甲基十五烷酸甲酯、9-十八烯酸甲酯。SMFCS中酯类化合物中的种类及含量比CMFCS多,这些酯类物质在低浓度下保持奶酪整体风味的平衡,可以赋予奶酪特有的果味^[6]。这些结果与Bas等^[3]和Kendirci等^[4]研究结果有所不同,其在脂肪分解后,在样品中鉴定出的酯类化合物主要是辛酸乙酯、9-癸酸乙酯、十二酸乙酯、十四酸乙酯、十六酸乙酯等。此外,Salum等^[9]研究的EMC中最丰富的酯类化合物是己酸乙酯、丁酸乙酯和辛酸乙酯。这可能与所用酶的种类及底物有关。

表5 CMFCS与SMFCS脂解过程中酯类化合物种类及其相对含量

Table 5 The types and relative contents of esters in the lipolysis of CMFCS and SMFCS

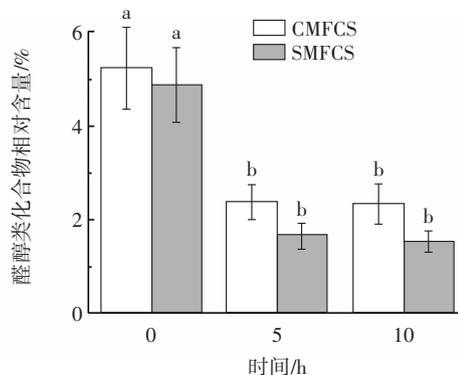
化合物名称	CMFCS			SMFCS		
	0 h	5 h	10 h	0 h	5 h	10 h
4-乙基苯甲酸环戊酯	6.54±0.95 ^b	3.95±0.30 ^{cd}	3.30±0.29 ^d	9.28±0.12 ^a	3.71±0.15 ^{cd}	4.50±0.43 ^c
己酸乙酯	0.60±0.09	-	-	-	-	-
辛酸乙酯	0.62±0.01 ^a	0.33±0.05 ^b	0.31±0.02 ^b	-	-	-
癸酸乙酯	0.18±0.01	-	-	-	-	-
丁位癸内酯	0.19±0.02 ^a	0.21±0.03 ^a	-	-	-	-
十二酸乙酯	0.12±0.02 ^b	-	-	0.29±0.05 ^a	-	-
丁位十二内酯	0.12±0.03 ^b	0.50±0.04 ^a	-	0.17±0.03 ^b	0.09±0.01 ^b	-
十四酸乙酯	0.15±0.02 ^b	-	-	0.21±0.01 ^a	-	-
棕榈酸乙酯	0.22±0.08	-	-	-	-	-
邻苯二甲酸二丁酯	-	-	-	-	-	0.41±0.05
14-甲基十五烷酸甲酯	-	-	-	-	-	0.19±0.02
9-十八烯酸甲酯	-	-	0.13±0.02 ^b	0.23±0.04 ^a	-	0.07±0.00 ^c
12,15-十八二炔酸甲酯	-	-	-	0.15±0.05	-	-

注:同行不同小写字母表示差异显著($P<0.05$);-表示未检出。

2.3.4 醛醇类化合物变化

醛类物质主要由多不饱和脂肪酸的氧化降解得到,由于其不稳定,可以被还原为醇类,且大量的醛类产生会导致不良的风味^[5]。CMFCS与SMFCS脂解过程中醛醇类化合物相对含量变化见图4和表6。

如图4所示,随着脂解时间的延长,醛醇类物质含量不断下降,且与CMFCS相比,SMFCS中的醛醇类物质相对含量始终较低。如表6所示,CMFCS与SMFCS随着脂解时间的延长醛类物质的种类减少,相对含量下降,这是由于醛是短暂性风味化合物,不会在奶酪中积累,因为很快会转化为醇和相应的酸^[3]。不同的醛醇类物质具有不同的风味,并且由于其浓度和气味阈值的不同对奶酪酱风味影响也不同^[3]。CMFCS与SMFCS在脂解初始均检测到异戊醛(苹果味)、戊醛



不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

图4 CMFCS与SMFCS脂解过程中醛醇类化合物相对含量变化
Fig.4 Changes in the relative amount of aldehydes and alcohols during the lipolysis of CMFCS and SMFCS

表6 CMFCS与SMFCS脂解过程中醛醇类化合物种类及其相对含量

Table 6 The types and relative contents of aldehydes and alcohols in the lipolysis of CMFCS and SMFCS

%

化合物名称	CMFCS			SMFCS		
	0 h	5 h	10 h	0 h	5 h	10 h
异戊醛	0.39±0.07 ^b	0.26±0.05 ^b	0.29±0.07 ^b	0.58±0.08 ^a	0.11±0.01 ^c	0.13±0.03 ^c
戊醛	0.28±0.03 ^b	0.25±0.05 ^b	0.22±0.03 ^b	1.04±0.16 ^a	0.24±0.04 ^b	0.17±0.03 ^b
己醛	0.39±0.09	-	-	-	-	-
3-糠醛	0.15±0.01	-	-	-	-	-
庚醛	0.55±0.02 ^a	0.34±0.03 ^b	0.21±0.06 ^c	0.38±0.01 ^b	-	0.12±0.03 ^d
苯甲醛	0.84±0.19 ^b	0.89±0.12 ^b	0.85±0.15 ^b	1.23±0.12 ^a	0.55±0.18 ^c	0.63±0.05 ^c
辛醛	0.24±0.01	-	-	-	-	-
反-2-辛烯醛	0.10±0.00	-	-	-	-	-
苯乙醛	0.29±0.08	-	-	-	-	-
壬醛	0.48±0.04 ^b	0.46±0.09 ^b	0.50±0.08 ^b	0.69±0.08 ^a	0.52±0.04 ^b	0.47±0.07 ^b
癸醛	0.15±0.04 ^b	0.16±0.03 ^b	-	0.45±0.11 ^a	0.23±0.01 ^b	-
2-戊醇	0.57±0.05	-	-	-	-	-
正戊醇	0.31±0.11 ^b	-	-	0.50±0.04 ^a	-	-
正己醇	0.51±0.13	-	-	-	-	-
糠醇	-	-	0.15±0.02	-	-	-

注:同行不同小写字母表示差异显著($P<0.05$);-表示未检出。

(辛辣味)、庚醛(脂肪、柑橘味)、苯甲醛(烤胡椒、果仁味)、壬醛(蜡、柑橘味)、癸醛(肥皂、柑橘皮味);除此之外,CMFCS中还检测到己醛(绿草味)、3-糠醛、辛醛(脂肪、柠檬、绿草味)、苯乙醛(玫瑰花味)、反-2-辛烯醛(海产、绿草味),这会对CMFCS风味产生一定的不良影响。CMFCS在脂解初始检测出2-戊醇、正戊醇、正己醇;在脂解完成时还检测到糠醇。而SMFCS仅在脂解开始时检测到正戊醇,且脂解完成时检测到的醛类物质含量及种类也少于CMFCS。Salum等^[6]认为一些醛醇在蛋白水解过程中已经形成但在脂解后无法被检测到,且这些醛醇类物质会对奶酪风味产生不良影响。

2.3.5 其它类化合物变化

SMFCS与CMFCS中其它类化合物随脂解时间含量及种类变化如图5及表7所示。

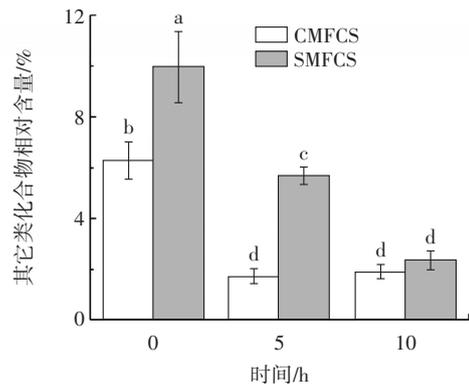
表7 CMFCS与SMFCS脂解过程中其它类化合物种类及其相对含量

Table 7 The types and relative contents of other compounds in the lipolysis of CMFCS and SMFCS

%

化合物名称	CMFCS			SMFCS		
	0 h	5 h	10 h	0 h	5 h	10 h
间二甲苯	-	-	-	0.54±0.10 ^a	0.20±0.02 ^b	0.21±0.05 ^b
1,2,4,5-四甲基苯	0.39±0.05 ^b	0.29±0.01 ^b	0.28±0.02 ^b	0.58±0.10 ^a	0.25±0.03 ^b	0.26±0.08 ^b
2,3-二甲基吡嗪	-	-	-	0.36±0.02 ^a	0.12±0.01 ^b	-
三甲基吡嗪	0.54±0.08 ^b	-	-	1.28±0.16 ^a	-	-
四甲基吡嗪	4.88±0.50 ^b	1.37±0.26 ^d	1.39±0.21 ^d	6.00±0.81 ^a	3.04±0.29 ^c	1.83±0.25 ^d
癸烷	0.42±0.08 ^a	-	0.18±0.03 ^b	0.38±0.06 ^a	-	-
六甲基十八烷	-	-	-	0.79±0.13	-	-

注:同行不同小写字母表示差异显著($P<0.05$);-表示未检出。



不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

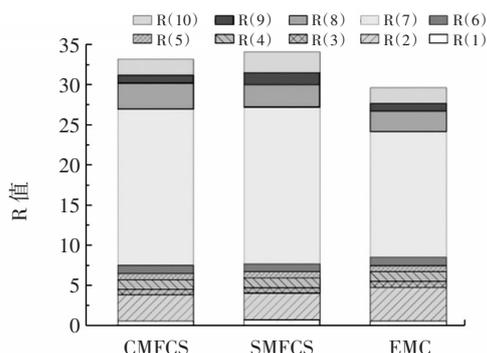
图5 CMFCS与SMFCS脂解过程中其它类化合物相对含量变化
Fig.5 Changes in the relative amount of other compounds during the lipolysis of CMFCS and SMFCS

其它类化合物中主要检测到一些挥发性吡嗪,2,3-

二甲基吡嗪仅在 SMFCS 中检出,这是由羊乳脂特有风味所导致。四甲基吡嗪在两者脂解的全过程均被检出,但 SMFCS 中四甲基吡嗪含量更高。据报道,四甲基吡嗪是中国白酒、日本纳豆和发酵可可豆中重要的香气成分和功能物质^[29],这对丰富奶酪风味有着重要作用。此外,四甲基吡嗪还有各种医用功效,例如治疗心血管问题以及抗炎和镇痛作用。此外,还检测到其它一些烷烃类物质。

2.4 CMFCS、SMFCS 与市售 EMC 电子鼻分析

使用电子鼻对 CMFCS、SMFCS 与市售 EMC 的香气特征进行分析,结果如图 6 所示。



R(1). 对芳香成分灵敏,苯类;R(2). 对氮氧化合物灵敏,灵敏度大;R(3). 对芳香成分灵敏,氨类;R(4). 主要对氢化物灵敏;R(5). 对短链烷烃芳香成分灵敏;R(6). 对甲基类灵敏;R(7). 对有机硫化物灵敏;R(8). 对醇类、醛酮类灵敏;R(9). 对芳香成分,无机硫化物灵敏;R(10). 对长链烷烃芳香成分灵敏。

图 6 CMFCS、SMFCS 与 EMC 电子鼻分析结果

Fig.6 Electronic nose analysis results of CMFCS, SMFCS and EMC

由图 6 可知,与 CMFCS 相比,SMFCS 中苯类芳香成分、无机硫化物芳香成分及长链烷烃芳香成分含量更高,同时醛醇类化合物含量更少,氮氧化合物、氨类芳香成分、短链烷烃芳香成分、甲基类、有机硫化物等成分差异不明显。与市售 EMC 相比,SMFCS 中苯类芳香成分、有机硫化物、无机硫化物芳香成分及长链烷烃芳香成分含量更高,而在氮氧化合物、氨类芳香成分、短链烷烃芳香成分、甲基类、有机硫化物、醛醇类化合物等成分差异不明显。

SMFCS 中 R 值和为 34.10,CMFCS 中 R 值和为 33.16,SMFCS 中总的香气物质含量更高。此外,与市售 EMC 相比,市售 EMC 的 R 值和为 29.63,因此市售 EMC 中 R 值和也低于 SMFCS,这主要是由于 SMFCS 中有机硫化物含量较高,这一结果是由含硫氨基酸的分解代谢导致^[9]。

3 结论

羊乳脂比牛乳脂中含有更多中短链脂肪酸,且羊

乳脂中没有检测到对羊膻味影响很大的 4-甲基辛酸和 4-乙基辛酸等支链脂肪酸,因此羊乳脂膻味更小。CMFCS 和 SMFCS 制备过程中挥发性化合物的动态变化显示,CMFCS 中共检测到 53 种挥发性化合物,包括 12 种酸、12 种酮、10 种酯、11 种醛、4 种醇、4 种其它类,SMFCS 共检测到 42 种挥发性化合物,包括 14 种酸、6 种酮、8 种酯、6 种醛、1 种醇、7 种其它类,其中酸是挥发性化合物中的主要化合物。SMFCS 中醛醇类化合物在制备过程中比 CMFCS 更少,这对奶酪酱风味产生的负面影响更小。电子鼻结果表明,SMFCS 比 CMFCS 和市售 EMC 中苯类芳香成分、无机硫化物芳香成分及长链烷烃芳香成分含量更高。这些结果为羊乳脂在奶酪生产中的应用提供了支持。因此,羊乳脂可以替代牛乳脂应用于奶酪生产中。

参考文献:

- ALI B, KHAN K Y, MAJEED H, et al. Production of ingredient type flavoured white enzyme modified cheese[J]. Journal of Food Science and Technology, 2019, 56(4): 1683-1695.
- ALI B, KHAN K Y, MAJEED H, et al. Imitation of soymilk-cow's milk mixed enzyme modified cheese: Their composition, proteolysis, lipolysis and sensory properties[J]. Journal of Food Science and Technology, 2017, 54(5): 1273-1285.
- BAS D, KENDIRCI P, SALUM P, et al. Production of enzyme-modified cheese (EMC) with ripened white cheese flavour: I-effects of proteolytic enzymes and determination of their appropriate combination[J]. Food and Bioproducts Processing, 2019, 117: 287-301.
- KENDIRCI P, SALUM P, BAS D, et al. Production of enzyme-modified cheese (EMC) with ripened white cheese flavour: II-effects of lipases[J]. Food and Bioproducts Processing, 2020, 122: 230-244.
- GAO P, SU Y L, ZHANG W Y, et al. Chemical and flavor characteristics of enzyme-modified cheese made by two-stage processing[J]. Gels, 2022, 8(3): 160.
- SALUM P, ERBAY Z, SELLI S. The compositional properties, proteolytic-lipolytic maturation parameters and volatile compositions of commercial enzyme-modified cheeses with different cheese flavours[J]. International Journal of Dairy Technology, 2019, 72(3): 416-426.
- NORONHA N, CRONIN D A, O'RIORDAN E D, et al. Flavouring of imitation cheese with enzyme-modified cheeses (EMCs): Sensory impact and measurement of aroma active short chain fatty acids (SCFAs)[J]. Food Chemistry, 2008, 106(3): 905-913.
- KILCAWLEY K N, WILKINSON M G, FOX P F. A novel two-stage process for the production of enzyme-modified cheese[J]. Food Research International, 2006, 39(5): 619-627.
- SALUM P, BERKTAS S, CAM M, et al. Enzyme-modified cheese powder production: Influence of spray drying conditions on the physical properties, free fatty acid content and volatile compounds[J]. International Dairy Journal, 2022, 125: 105241.
- COLLINS Y F, MCSWEENEY P L H, WILKINSON M G. Lipolysis and free fatty acid catabolism in cheese: A review of current knowledge[J]. International Dairy Journal, 2003, 13(11): 841-866.
- MIRI M A, HABIBI NAJAFI M B. The effect of adding enzyme-modified cheese on sensory and texture properties of low- and high-fat cream cheeses[J]. International Journal of Dairy Technology,

- 2011, 64(1): 92-98.
- [12] JONES A, UNIVERSITY U S, MARTINI S. Effect of the fat content of cream on the physical properties of butter[C]//Proceedings of 2022 AOCS Annual Meeting & Expo. Atlanta: American Oil Chemists' Society (AOCS), 2022.
- [13] FERREIRA M B, NESPOLO C R, CENTENARO G S, et al. Innovative dulce de leche made by sheep's milk with and without the addition of sheep's milk cream[J]. Food Science and Technology, 2021, 41(suppl 1): 65-71.
- [14] SAKKAS L, EVAGELIOU V, IGOUMENIDIS P E, et al. Properties of sweet buttermilk released from the churning of cream separated from sheep or cow milk or sheep cheese whey: Effect of heat treatment and storage of cream[J]. Foods, 2022, 11(3): 465.
- [15] KARAKUS M S, AKGUL F Y, KORKMAZ A, et al. Evaluation of fatty acids, free fatty acids and textural properties of butter and sadeyag (anhydrous butter fat) produced from ovine and bovine cream and yoghurt[J]. International Dairy Journal, 2022, 126: 105229.
- [16] CARVALHO SANTOS I, PINTO J, PIMENTA A I, et al. Use of gamma radiation in sheep butter manufacturing process for shelf-life extension[J]. International Dairy Journal, 2017, 71: 43-49.
- [17] DIAS R S, BALTHAZAR C F, CAVALCANTI R N, et al. Nutritional, rheological and sensory properties of butter processed with different mixtures of cow and sheep milk cream[J]. Food Bioscience, 2022, 46: 101564.
- [18] DADALI C, ELMACI Y. Influence of fat and emulsifier content on volatile release of butter aroma used in water phase and physical attributes of model margarines[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2020, 122(7): 2000036.
- [19] DAS GRAÇAS CLEMENTE M, DE ABREU L R, PINTO S M, et al. Fatty acid profile of 'bottled butter fat' produced in the region of Salinas, Minas Gerais[J]. Ciência e Agrotecnologia, 2009, 33(6): 1615-1620.
- [20] SALLES C, SOMMERER N, SEPTIER C, et al. Goat cheese flavor: Sensory evaluation of branched-chain fatty acids and small peptides[J]. Journal of Food Science, 2002, 67(2): 835-841.
- [21] SPELBRINK R E J, LENSING H, EGMOND M R, et al. Potato p-tatin generates short-chain fatty acids from milk fat that contribute to flavour development in cheese ripening[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2015, 176(1): 231-243.
- [22] 杜文斌, 王羽桐, 徐玉霞, 等. 羊脂肪关键香气成分分析[J]. 食品科学, 2022, 43(8): 198-203.
- DU Wenbin, WANG Yutong, XU Yuxia, et al. Analysis of key aroma compounds in sheep tallow[J]. Food Science, 2022, 43(8): 198-203.
- [23] FEDOROV F S, YAQIN A, KRASNIKOV D V, et al. Detecting cooking state of grilled chicken by electronic nose and computer vision techniques[J]. Food Chemistry, 2021, 345: 128747.
- [24] 柏霜, 王永瑞, 罗瑞明. 传统工业大锅与小锅炒制羊肉臊子挥发性风味物质差异分析[J]. 食品科学, 2021, 42(14): 180-186.
- BAI Shuang, WANG Yongrui, LUO Ruiming. Analysis of differences in volatile flavor compounds between traditional industrial large wok and small wok stir-fried diced mutton[J]. Food Science, 2021, 42(14): 180-186.
- [25] AHMAD NIZAR N N, NAZRIM MARIKKAR J M, HASHIM D M. Differentiation of lard, chicken fat, beef fat and mutton fat by GCMS and EA-IRMS techniques[J]. Journal of Oleo Science, 2013, 62(7): 459-464.
- [26] LIU T, TANG J, FENG F Q. Glycerol monolaurate improves performance, intestinal development, and muscle amino acids in yellow-feathered broilers via manipulating gut microbiota[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2020, 104(23): 10279-10291.
- [27] XU Z L, CHEN J L, SHI X W, et al. Characteristic physicochemical indexes and flavor compounds in Xinjiang Kazak cheese during ripening[J]. Food Bioscience, 2020, 35: 100586.
- [28] CURIONI P M G, BOSSET J O. Key odorants in various cheese types as determined by gas chromatography-olfactometry[J]. International Dairy Journal, 2002, 12(12): 959-984.
- [29] 徐岩, 吴群, 范文来, 等. 中国白酒中四甲基吡嗪的微生物产生途径的发现与证实[J]. 酿酒科技, 2011(7): 37-40.
- XU Yan, WU Qun, FAN Wenlai, et al. The discovery & verification of the production pathway of tetramethylpyrazine(TTMP) in chiese liquor[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2011(7): 37-40.

责任编辑:冯娜
收稿日期:2023-03-07