

蓝波奶酪挥发性风味成分的分离与鉴定

张玥琪, 郭贝贝, 孙丰义, 孙 杰, 陈海涛*, 张玉玉, 孙宝国

(北京工商大学 北京市食品风味化学重点实验室, 食品营养与人类健康北京高精尖创新中心, 北京 100048)

摘 要: 采用顶空固相微萃取法和同时蒸馏萃取法提取蓝波奶酪中的挥发性风味成分, 利用气相色谱-质谱联用技术对挥发性风味成分进行分离鉴定。结果表明, 经过气相色谱-质谱联用技术分析, 共鉴定出111种挥发性成分, 包括烃类2种、醛类6种、酮类12种、酸类20种、酯类49种、醇酚类13种、含硫含氮及其他杂环化合物9种。可能对风味造成影响的化合物有: 2-庚酮、2-壬酮、丁酸、己酸、辛酸、正癸酸、癸酸乙酯、3-(甲硫基)-1-丙醇、6-庚基四氢-2H-吡喃-2-酮。

关键词: 蓝波奶酪; 同时蒸馏萃取; 固相微萃取; 气相色谱-质谱联用; 挥发性风味物质

Analysis of Volatile Flavor Compounds in Blue Cheese

ZHANG Yueqi, GUO Beibei, SUN Fengyi, SUN Jie, CHEN Haitao*, ZHANG Yuyu, SUN Baoguo

(Beijing Innovation Centre of Food Nutrition and Human Health, Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The volatile flavor components of blue cheese were extracted by solid-phase micro extraction (SPME) or simultaneous distillation extraction (SDE), and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). A total of 111 volatile compounds were identified in blue cheese, including 2 hydrocarbons, 6 aldehydes, 12 ketones, 20 acids, 49 esters, 13 alcohols and phenols, and 9 sulfur-containing compounds or nitrogen-containing compounds or heterocyclic compounds. 2-Heptanone, 2-nonanone, butanoic acid, hexanoic acid, *n*-decanoic acid, decanoic acid ethyl ester, 3-(methylthio)-1-propanol, and 6-heptyltetrahydro-2H-pyran-2-one may have impacts on the flavor of blue cheese.

Key words: blue cheese; solid-phase micro extraction (SPME); simultaneous distillation extraction (SDE); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatile flavor compounds

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2015)16-0132-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201516024

近年来我国乳制品行业发展迅猛, 各种奶类制品因其高营养价值和醇厚的口味被国内消费者广为接受, 作为西方饮食文化基础的奶酪也渐渐进入人们的生活。蓝纹奶酪, 又称蓝波奶酪, 是成熟过程中内部生长蓝绿霉菌一类奶酪的总称^[1]。它作为进口奶酪的典型代表, 以其独特的风味和口感征服了国内消费者。然而由于这类奶酪最初只在某些特定地区生产或成熟^[2], 因此其价格高于其他种类的奶酪。由于其市场前景广阔, 近些年来国内外生产厂家均开始对其工业化生产的探索^[1,3-6]。为了缓解进口奶酪垄断高端市场的局面^[7], 并为国产奶酪提供更纯正的风味, 对于进口奶酪香成分的分析势在必行。

本实验采用固相微萃取(solid phase micro extraction, SPME)和同时蒸馏萃取(simultaneous distillation extraction, SDE)结合气相色谱-质谱(gas chromatography-mass

spectrometry, GC-MS)联用方法对蓝波奶酪进行分离鉴定, 旨在确定其主要风味成分, 为国产蓝波奶酪风味提供一定参考, 以提高国产奶酪竞争力。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

安拉三角形蓝波奶酪(丹麦) 北京华澳永盛商贸有限公司; 无水硫酸钠、乙醚(均为分析纯) 国药集团化学试剂有限公司; C₆~C₃₀正构烷烃 美国Supelco公司; 氮气(体积分数99.9%) 北京氮普北分气体有限公司。

1.2 仪器与设备

100 mL圆底烧瓶、1 L圆底烧瓶 北京玻璃仪器

收稿日期: 2014-12-25

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2014BAD04B06; 2011BAD23B01)

作者简介: 张玥琪(1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为香料香精。E-mail: yilan0707@126.com

*通信作者: 陈海涛(1973—), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向为香料香精。E-mail: chenht@th.btbu.edu.cn

厂；手动SPME进样器、固定搭载装置、75 μm 碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(carboxen/polydimethylsiloxane, CAR/PDMS)萃取头 美国Supelco公司；SDE装置(定制加工) 北京玻璃仪器厂；G7890B-5977A型GC-MS联用仪 美国Agilent公司。

1.3 方法

1.3.1 SPME法提取挥发性成分

萃取前把SPME纤维在GC-MS进样口老化。称取8 g蓝波奶酪样品于30 mL样品瓶中,用聚四氟乙烯隔垫密封,放入60 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴平衡40 min后,将SPME萃取纤维通过瓶盖插入样品中的顶空部分,推出纤维,顶空吸附50 min;然后抽回纤维,从样品瓶中拔出萃取头,再将萃取头插入GC-MS进样口,推出萃取头解吸5 min,进行GC-MS分析。

1.3.2 SDE法提取挥发性成分

称取100 g蓝波奶酪样品,将其置于1 000 mL圆底烧瓶中,按照料液比1:3(g/mL)加入300 mL蒸馏水,搅拌均匀,置于SDE装置的一端,油浴加热,温度为(130 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$,磁力搅拌;取50 mL萃取溶剂于100 mL圆底烧瓶中,加入少量沸石,置于SDE装置的另一端,用恒温水浴锅加热,温度控制在(45 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$ 。待两侧都开始回流时计时,共3 h。将所得萃取液加入适量无水硫酸钠,密封置于20 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中冷冻脱水干燥,静置。过滤,除去硫酸钠。所得滤液用旋转蒸发器浓缩至6~8 mL,然后用氮吹仪吹扫至0.5 mL,得到透明无色、香气浓郁的透明液体,待GC-MS分析。

1.3.3 GC-MS测定条件

GC条件:HP-INNOWax毛细管色谱柱(30 m $\times$ 250 μm , 0.25 μm);进样口温度240 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:起始柱温50 $^{\circ}\text{C}$,保持2 min,以8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到110 $^{\circ}\text{C}$,以6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至220 $^{\circ}\text{C}$,最后以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至240 $^{\circ}\text{C}$,保持1 min;载气为氦气;流速1.0 mL/min;进样量1.0 μL ;分流比5:1(SPME不分流)。

MS条件:电子电离源;电子能量70 eV;离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$;四极杆温度150 $^{\circ}\text{C}$;质量扫描范围 m/z 20~350;扫描方式:全扫描;溶剂延迟3 min(SPME无溶剂延迟);调谐文件为标准调谐。

1.4 数据处理

1.4.1 定性分析

定性分析:对蓝波奶酪中挥发性成分的定性分析主要以NIST 11谱库检索及保留指数为主。保留指数(I)是在分析样品中添加了 $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$ 正构烷烃内标物后,根据以下公式进行计算^[8]。

$$I=100\times\left(n+\frac{\lg t'(i)-\lg t'(n)}{\lg t'(n+1)-\lg t'(n)}\right)$$

式中: $t'(i)$ 为待测组分的调整保留时间/min; n 和 $n+1$ 分别为未知物流出前、后正构烷烃的碳原子数;

$t'(n)$ 和 $t'(n+1)$ 分别为具有 n 和 $n+1$ 个碳原子正构烷烃的保留时间/min。

1.4.2 定量分析

采用峰面积归一化法进行定量分析,求得各挥发性成分的相对含量。

2 结果与分析

2.1 SPME法和SDE法提取风味物质的比较

表1 蓝波奶酪挥发性风味成分的GC-MS鉴定结果
Table 1 GC-MS identification of volatile compounds in blue cheese

序号	保留 时间/min	化合物名称	化学式	匹配 度/%	相对含量/%		保留指数/文献 保留指数	定性 方式
					SPME	SDE		
烃类								
1	7.64	styrene 苯乙烯	C ₈ H ₈	87	—	0.01±0.003 3	1 268/1 267	MS, RI
2	18.67	bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentene 双环[4.4.1]十一-1,3,5,7,9-戊烯	C ₁₁ H ₁₈	92	0.06±0.01	—	1 898/—	MS, —
共计					0.06	0.01		
醛类								
1	11.26	3-furaldehyde 3-糠醛	C ₆ H ₄ O ₂	95	—	0.23±0.072	1 476/1 483	MS, RI
2	12.32	benzaldehyde 苯甲醛	C ₇ H ₆ O	93	0.30±0.05	0.09±0.034	1 536/1 530	MS, RI
3	17.29	(E,E)-2,4-decadienal (E,E)-2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	90	0.057±0.02	—	1 818/1 815	MS, RI
4	19.20	tetradecanal 十四醛	C ₁₄ H ₂₈ O	91	—	0.07±0.012	1 932/1 927	MS, RI
5	19.36	α-ethylidene-benzeneacetaldehyde α-亚乙基苯乙醛	C ₁₀ H ₁₆ O	76	0.037±0.005 8	—	1 941/1 939	MS, RI
6	22.60	hexadecanal 十六醛	C ₁₆ H ₃₂ O	95	—	0.23±0.12	2 144/2 146	MS, RI
共计					0.39	0.62		
酮类								
1	3.45	2-pentanone 2-戊酮	C ₅ H ₁₀ O	84	0.01±0.01	—	1 010/1 009	MS, RI
2	5.53	3,3-dimethyl-cyclobutanone 3,3-二甲基-环丁酮	C ₆ H ₁₀ O	90	—	0.10±0.02	1 148/—	MS, —
3	6.27	2-heptanone 2-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	88	0.68±0.11	1.01±0.34	1 189/1 180	MS, RI
4	8.08	2-octanone 2-辛酮	C ₈ H ₁₆ O	92	—	0.09±0.003 3	1 291/1 297	MS, RI
5	9.00	6-methyl-5-hepten-2-one 6-甲基-5-庚烯-2-酮	C ₁₀ H ₁₈ O	91	—	0.01±0.003 3	1 346/1 340	MS, RI
6	9.91	2-nonanone 2-壬酮	C ₉ H ₁₈ O	96	1.09±0.23	2.37±0.56	1 396/1 387	MS, RI
7	10.85	8-nonen-2-one 8-壬烯-2-酮	C ₁₀ H ₁₈ O	93	—	0.42±0.038	1 452/1 472	MS, RI
8	11.76	2-necanone 2-癸酮	C ₁₀ H ₂₀ O	91	—	0.18±0.087	1 498/1 497	MS, RI
9	13.54	2-undecanone 2-十一酮	C ₁₁ H ₂₂ O	96	0.62±0.017	1.57±0.28	1 603/1 599	MS, RI
10	15.48	2-dodecanone 2-十二酮	C ₁₂ H ₂₄ O	80	—	0.05±0.018	1 714/1 709	MS, RI
11	17.52	2-tridecanone 2-十三酮	C ₁₃ H ₂₆ O	94	0.073±0.021	0.59±0.068	1 832/1 815	MS, RI
12	20.89	2-pentadecanone 2-十五酮	C ₁₅ H ₃₀ O	92	0.027±0.012	0.38±0.013	2 035/2 041	MS, RI
共计					2.49	6.79		
酸类								
1	11.12	acetic acid 醋酸	C ₂ H ₄ O ₂	98	0.56±0.16	—	1 467/1 461	MS, RI
2	12.64	propanoic acid 丙酸	C ₃ H ₆ O ₂	91	0.14±0.04	0.1±0.048	1 554/1 554	MS, RI
3	13.08	2-methyl-propanoic acid 2-甲基丙酸	C ₄ H ₈ O ₂	83	—	0.24±0.089	1 579/1 581	MS, RI
4	14.11	butanoic acid 丁酸	C ₄ H ₈ O ₂	93	14.90±0.75	4.72±0.43	1 637/1 637	MS, RI
5	14.85	(R)-3-hydroxybutyric acid (R)-3-羟基丁酸	C ₄ H ₈ O ₃	98	0.69±0.11	1.45±0.21	1 679/—	MS, —
6	16.11	propyl-propanedioic acid 丙基丙二酸	C ₆ H ₁₀ O ₄	94	0.47±0.055	0.49±0.12	1 750/—	MS, —
7	17.92	hexanoic acid 己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	95	13.92±0.72	5.64±0.79	1 856/1 854	MS, RI
8	19.32	(R)-(-)-4-methylhexanoic acid (R)-(-)-4-甲基己酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	88	—	0.09±0.004 1	1 939/—	MS, —
9	19.74	heptanoic acid 庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	92	0.58±0.083	1.12±0.023	1 960/1 964	MS, RI
10	19.87	β-phenylethyl butyrate β-苯丁酸	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	96	0.18±0.035	—	1 972/1 968	MS, RI
11	21.44	octanoic acid 辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	91	12.51±1.34	8.24±0.99	2 069/2 067	MS, RI

续表1

序号	保留 时间/min	化合物名称	化学式	匹配 度/%	相对含量/%		保留指数/文献 保留指数	定性 方式
					SPME	SDE		
12	23.11	nonanoic acid 壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	90	0.47±0.032	1.49±0.25	2 177/2 174	MS, RI
13	24.69	n-decanoic acid 正癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	95	14.82±1.67	11.82±1.45	2 283/2 288	MS, RI
14	25.61	9-decenoic acid 9-癩烯酸	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	93	2.04±0.38	2.61±0.18	2 347/2 348	MS, RI
15	26.23	undecanoic acid 十一酸	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	89	0.18±0.025	1.27±0.29	2 389/2 398	MS, RI
16	27.31	eicosanoic acid 花生酸	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	81	—	0.09±0.002 1	2 468/—	MS, —
17	27.67	dodecanoic acid 十二酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	95	4.74±1.00	7.51±0.003 2	2 494/2 486	MS, RI
18	28.52	oleic acid 油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	78	0.12±0.03	—	2 561/—	MS, —
19	29.03	tridecanoic acid 十三酸	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	92	—	0.58±0.034	>2 586/—	MS, —
20	30.24	tetradecanoic acid 十四酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	92	1.19±0.21	7.61±1.27	>2 586/—	MS, —
共计					67.53	55.06		
醇类								
1	5.11	3-methyl-2-butanol 3-甲基-2-丁醇	C ₅ H ₁₂ O	80	—	0.06±0.089	1 122/1 124	MS, RI
2	6.65	3-methyl-1-butanol 3-甲基-1-丁醇	C ₅ H ₁₂ O	94	0.27±0.04	0.93±0.022	1 217/1 217	MS, RI
3	7.05	(3-methyl-oxiran-2-yl)-methanol 2,3-环氧基-1-丁醇	C ₄ H ₈ O ₂	82	—	0.07±0.038	1 235/—	MS, —
4	8.60	2-heptanol 2-庚醇	C ₇ H ₁₆ O	94	0.057±0.015	0.27±0.12	1 322/1 335	MS, RI
5	10.85	1,2-dimethyl-2-norbornanol 1,2-二甲基-2-降冰片烷醇	C ₈ H ₁₆ O	78	0.17±0.055	—	1 452/—	MS, —
6	12.05	2-nonanol 2-壬醇	C ₉ H ₂₀ O	94	0.063±0.058	0.59±0.11	1 520/1 521	MS, RI
7	15.60	3,7,11-trimethyl-1-dodecanol 3,7,11-三甲基-1-十二醇	C ₁₅ H ₃₂ O	76	0.027±0.005 8	0.09±0.032	1 721/—	MS, —
8	15.74	2-undecanol 2-十一醇	C ₁₁ H ₂₄ O	94	—	0.083±0.001 2	1 729/1 717	MS, RI
9	17.62	anethole 茴香脑	C ₁₀ H ₁₂ O	91	0.50±0.066	—	1 838/1 819	MS, RI
10	19.02	phenylethyl alcohol 苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	93	0.60±0.087	0.437±0.034	1 926/1 915	MS, RI
11	21.84	p-cresol 对甲苯酚	C ₇ H ₈ O	90	0.25±0.03	0.19±0.019	2 094/2 090	MS, RI
12	23.28	4-ethyl-phenol 4-乙基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	81	—	0.09±0.005 2	2 187/2 183	MS, RI
13	24.38	2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-1,4-benzenediol 2,6-双(1,1-二甲基)-1,4-苯二酚	C ₁₆ H ₂₂ O ₂	72	0.033±0.025	—	2 261/—	MS, —
共计					1.98	2.81		
酯类								
1	3.87	butanoic acid ethyl ester 丁酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	91	—	0.128±0.013	1 042/1 036	MS, RI
2	5.23	3-methyl-1-butanol acetate 乙酸3-甲基-1-丁酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	84	—	0.082±0.0026	1 129/1 132	MS, RI
3	5.85	butanoic acid 2-methylpropyl ester 丁酸2-甲基丙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	92	—	0.356±0.064	1 166/1 174	MS, RI
4	6.35	hexanoic acid methyl ester 己酸甲酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	93	—	0.503±0.18	1 193/1 194	MS, RI
5	6.79	butanoic acid 1-methylbutyl ester 丁酸1-甲基丁酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	82	—	0.07±0.018	1 219/1 216	MS, RI
6	6.89	butanoic acid butyl ester 丁酸丁酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	87	—	0.06±0.039	1 225/1 220	MS, RI
7	7.17	hexanoic acid ethyl ester 己酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	94	0.3±0.072	0.92±0.28	1 242/1 244	MS, RI
8	7.75	2-methyl-propanoic acid 3-methylbutyl ester 异丁酸异戊酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	95	—	2.03±0.39	1 274/1 258	MS, RI
9	7.80	butanoic acid 3-methylbutyl ester 丁酸3-甲基丁酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	91	0.58±0.06	—	1 276/1 266	MS, RI
10	8.91	heptanoic acid ethyl ester 庚酸乙酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	90	—	0.07±0.013	1 340/1 329	MS, RI
11	9.22	hexanoic acid 2-methylpropyl ester 己酸2-甲基丙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	94	—	0.45±0.028	1 359/1 351	MS, RI
12	9.26	hexanoic acid butyl ester 己酸丁酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	86	0.073±0.015	—	1 361/1 384	MS, RI
13	9.38	pentanoic acid 3-methylbutyl ester 戊酸3-甲基丁酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	95	—	0.05±0.015	1 367/1 354	MS, RI
14	10.01	butanoic acid 1-methylhexyl ester 丁酸1-甲基己酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	87	—	0.17±0.051	1 402/1 401	MS, RI
15	10.26	hexanoic acid butyl ester 己酸丁酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	91	—	0.20±0.001	1 418/1 417	MS, RI
16	10.63	octanoic acid ethyl ester 辛酸乙酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	93	0.32±0.029	0.96±0.13	1 440/1 440	MS, RI
17	11.07	isopentyl hexanoate 己酸异戊酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	96	1.02±0.10	3.15±0.41	1 465/1 468	MS, RI
18	12.48	nonanoic acid ethyl ester 壬酸乙酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	93	—	0.06±0.021	1 545/1 531	MS, RI
19	12.77	n-caprylic acid isobutyl ester 正辛酸异丁酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	89	—	0.25±0.0033	1 556/1 561	MS, RI
20	12.87	heptanoic acid 3-methylbutyl ester 庚酸3-甲基丁酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	94	—	0.09±0.01	1 567/1 552	MS, RI

续表1

序号	保留 时间/min	化合物名称	化学式	匹配 度/%	相对含量/%		保留指数/文献 保留指数	定性 方式
					SPME	SDE		
21	13.14	2-ethyl-butanoic acid 1,2,3-propanetriyl ester 2-乙基丁酸甘油酯	C ₁₁ H ₂₀ O ₆	73	0.08±0.01	—	1 581/—	MS, —
22	13.36	hexanoic acid 1-methylhexyl ester 己酸1-甲基己酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	88	—	0.02±0.003	1 594/1 591	MS, RI
23	13.48	decanoic acid methyl ester 癸酸甲酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	95	0.59±0.045	1.77±0.36	1 599/1 593	MS, RI
24	13.91	butyl caprylate 辛酸丁酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	90	—	0.09±0.02	1 625/1 619	MS, RI
25	14.23	decanoic acid ethyl ester 癸酸乙酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	93	2.25±0.005 8	2.47±0.48	1 644/1 638	MS, RI
26	14.57	octanoic acid 3-methylbutyl ester 辛酸3-甲基丁酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	93	0.63±0.072	1.6±0.37	1 663/1 651	MS, RI
27	15.23	ethyl trans-4-decenoate 反-4-癩烯酸乙酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	86	0.057±0.029	0.33±0.028	1 695/1 680	MS, RI
28	15.37	undecanoic acid methyl ester 十一酸甲酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	84	—	0.05±0.011	1 708/1 703	MS, RI
29	15.82	decanoic acid propyl ester 癸酸丙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	88	—	0.05±0.02	1 734/1 720	MS, RI
30	16.00	undecanoic acid ethyl ester 十一酸乙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	81	0.027±0.005 8	0.07±0.023	1 744/1 732	MS, RI
31	16.25	n-capric acid isobutyl ester 正癩酸异丁酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	85	0.13±0.095	0.30±0.017	1 758/1 750	MS, RI
32	16.34	nonanoic acid pentyl ester 壬酸戊酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	82	—	0.02±0.001	1 764/—	MS, —
33	16.51	nonanoic acid 3-methylbutyl ester 壬酸3-甲基丁酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	90	—	0.07±0.033	1 773/—	MS, —
34	17.09	dodecanoic acid methyl ester 十二酸甲酯	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	92	0.40±0.11	0.74±0.039	1 806/1 808	MS, RI
35	17.74	butyl caprate 癩酸丁酯	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	80	—	0.17±0.041	1 844/1 821	MS, RI
36	17.79	dodecanoic acid ethyl ester 十二酸乙酯	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	89	0.49±0.16	—	1 848/1 849	MS, RI
37	18.09	pentadecanoic acid 3-methylbutyl ester 十五酸3-甲基丁酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	93	1.27±0.19	1.79±0.37	1 865/1 863	MS, RI
38	18.91	tridecanoic acid methyl ester 十三酸甲酯	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	77	—	0.23±0.13	1 914/1 911	MS, RI
39	19.59	ethyl tridecanoate 十三酸乙酯	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	84	—	0.26±0.099	1 955/1 950	MS, RI
40	19.81	isobutyl laurate 月桂酸异丁酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	89	—	0.11±0.012	1 968/1 964	MS, RI
41	19.88	β-phenylethyl butyrate 丁酸-β-苯乙酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₂	96	—	0.38±0.08	1 973/1 958	MS, RI
42	20.54	12-methyl-tridecanoic acid methyl ester 12-甲基-十三酸甲酯	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	87	0.11±0.026	—	2 013/—	MS, —
43	20.69	methyl tetradecanoate 十四酸甲酯	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	90	—	0.32±0.038	2 022/2 020	MS, RI
44	21.12	tetradecanoic acid ethyl ester 十四酸乙酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	78	0.14±0.012	0.05±0.001	2 049/2 044	MS, RI
45	21.8	ethyl 9-tetradecenoate 9-十四碳烯酸乙酯	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	89	0.087±0.023	0.20±0.073	2 092/—	MS, —
46	23.9	hexadecanoic acid ethyl ester 十六酸乙酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	90	—	0.10±0.026	2 229/2 223	MS, RI
47	24.09	butyl myristate 肉豆蔻酸丁酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	79	—	0.02±0.005	2 242/2 229	MS, RI
48	24.34	(Z)-9-hexadecenoic acid methyl ester 棕榈油酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	86	—	0.04±0.0013	2 259/2 277	MS, RI
49	26.00	hexadecanoic acid 2-methylpropyl ester 十六酸2-甲基丙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	77	—	0.11±0.06	2 373/2 367	MS, RI
共计					8.54	20.98		
含硫含氮及其他杂环化合物								
1	14.69	1-(2-furyl)-1,2-butanediol 1-(2-呋喃基)-1,2-丁二醇	C ₈ H ₁₂ O ₃	77	0.063±0.011	—	1 669/—	MS, —
2	15.66	3-(methylthio)-1-propanol 3-(甲基硫基)-1-丙醇	C ₄ H ₁₀ OS	88	0.16±0.03	0.02±0.01	1 725/1 727	MS, RI
3	16.73	3-(methylthio)propyl nonanoate 壬酸3-甲硫基丙酯	C ₁₃ H ₂₆ O ₂ S	79	—	0.12±0.089	1 786/—	MS, —
4	17.34	n-pentyl-decanamide 正戊基-癩酰胺	C ₁₅ H ₃₁ NO	83	0.067±0.024	—	1 821/—	MS, —
5	22.78	5-hexyldihydro-2(3H)-furanone 5-己基二氢-2(3H)-呋喃酮	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	82	—	0.02±0.003 5	2 155/2 152	MS, RI
6	23.51	tetrahydro-6-pentyl-2H-pyran-2-one 四氢-6-戊基-2H-吡喃-2-酮	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	91	—	0.30±0.01	2 202/2 203	MS, RI
7	26.14	5-dodecyl dihydro-2(3H)-furanone 5-十二烷基二氢-2(3H)-呋喃酮	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	74	0.023±0.005 8	—	2 383/—	MS, —
8	26.87	6-heptyltetrahydro-2H-pyran-2-one 6-庚基四氢-2H-吡喃-2-酮	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	92	0.03±0	0.18±0.081	2 436/2 420	MS, RI
9	28.52	oxacyclotridecan-2-one 氧杂环十三烷-2-酮	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	85	—	0.67±0.028	2 561/—	MS, —
共计					0.34	1.31		

注: MS.质谱定性; RI.保留指数定性; —.未鉴定出; 保留指数的文献值均来源于NIST 11谱库中的参考文献。

从表1可以看出, 结合SPME和SDE 2种方法从蓝波奶酪中提取挥发性风味成分, 经过GC-MS分析, 共鉴定出111种挥发性成分, 包括烃类2种、醛类6种、酮类12种、酸类20种、酯类49种、醇酚类13种、含硫含氮及其他杂环化合物9种。2种方法均检测到的化合物有40种。

表2 SPME法和SDE法萃取蓝波奶酪挥发性风味成分种类的相对含量
Table 2 Comparison of volatile compounds in SPME and SDE extracts from blue cheese

萃取方法	项目	烃类	醛类	酮类	酸类	酯类	醇酚类	含硫含氮及其他杂环化合物
SPME	种类数	1	3	6	16	18	9	5
	相对含量/%	0.06	0.39	2.49	67.53	8.54	1.98	0.34
SDE	种类数	1	4	11	17	44	10	6
	相对含量/%	0.01	0.62	6.79	55.06	20.98	2.81	1.31

由表2可以看出, SPME法萃取鉴定出化合物58种, SDE法萃取出化合物93种。采用SPME法提取蓝波奶酪中的挥发性风味成分58种, 烃类(0.07%)、醛类(0.48%)、酮类(3.06%)、酸类(83.03%)、酯类(10.50%)、醇酚类(2.43%)、含硫含氮及其他杂环化合物(0.42%); 采用SDE法提取蓝波奶酪中的挥发性风味成分93种, 烃类(0.01%)、醛类(0.71%)、酮类(7.75%)、酸类(62.87%)、酯类(23.96%)、醇酚类(3.21%)、含硫含氮及其他杂环化合物(1.50%)。

2.2 挥发性化合物分析

烃类化合物检出2种, 相对含量占比很小, 却普遍存在于奶酪成分中, 但由于烃类物质具有较高的芳香阈值, 因此对于奶酪的整体风味贡献较小^[9]。

醛类化合物检出较少, 占相对含量不到1%, 通常表现出青透气息, 如3-糠醛和苯甲醛都提供苦杏仁味香气^[10]。由于醛类通常阈值极低, 因此对香气的贡献较大。醛类化合物主要源于不饱和脂肪酸的氧化反应。另外, 斯特雷克尔氨基酸反应及糖类降解也可以形成部分醛类化合物^[11]。在此并没有检出文献中常见的己醛、壬醛等短链醛类, 这可能和奶酪品种有关^[12-14]。

酮类化合物阈值低, 具有独特的风味, 是奶酪中不可或缺的风味组分。在此共检出12种, 其中甲基酮类化合物最为重要, 其形成与霉菌有很大的关系, 多是由不饱和脂肪酸氧化所产生的^[15]。甲基酮是表面霉菌成熟奶酪以及蓝波奶酪最主要的特征风味物质之一, 这也是这两类奶酪风味明显不同于其他类型奶酪的根本原因^[16-17]。2-烷酮类主要贡献了水果香、花香和霉腐香气, 如2-十一酮具有果香、酮香、脂肪香, 并带有奶油、乳酪的味道; 2-庚酮^[18]是由亚油酸氧化而来的, 主要贡献了干酪的奶油香味, 提供了蓝波奶酪的典型风味^[19]。

酸类化合物是影响奶酪风味的重要化合物之一, 其本身具有挥发性风味的同时还是甲基酮、仲醇、内酯、

酯等风味物质的前体化合物^[20]。酸类化合物在2种方法中检出的相对含量均超过50%, 且2种方法共同检出的化合物高达13种, 其中多有低碳数脂肪酸, 其较低的阈值保证了蓝波奶酪的典型发酵风味^[21]。如2种方法均检测到了含量较高的丁酸、己酸、辛酸、正癸酸这4种中短链脂肪酸, 它们具有较为强烈的酸腐味、奶香味, 对奶酪的特征风味有重要贡献。其来源主要为牛乳发酵^[13]。

酯类化合物具有较低的阈值, 通常提供甜味和水果味^[22], 可以缓解短链酸类化合物带来的尖刺感, 使奶酪的整体风味更加柔和, 然而过多的酯类化合物则容易引起奶酪偏水果味的缺陷^[23]。酯类化合物是检测出种类最多的化合物, 相对含量也仅次于酸类化合物, 但SDE法萃取蓝波奶酪中检出的酯类化合物种类和相对含量都远大于SPME法, 这应该这是由于SDE法经过长时间的加热蒸煮, 使得蓝波奶酪样品中酸和醇反应生成了较多的酯类物质, 这一点从丁酸的相对含量和丁酯类化合物的相对含量中可以看出。己酸乙酯、辛酸乙酯、庚酸乙酯等脂肪酸乙酯的混合物称为黄油酯^[24], 提供了奶酪的骨架香气, 是乳制品中的典型风味成分。

醇酚类化合物共检出13种, 2种方法检出重合率近50%。通常醇类物质具有芳香、植物香以及酸败等气味, 其能与脂肪酸进一步反应形成酯, 从而对风味产生影响^[9]。3-甲基-1-丁醇具有酒样香气、花香味, 2-庚醇、2-壬醇具有奶油香气, 苯乙醇具有花香味。

含硫含氮及其他杂环化合物共检出9种, 含量较少, 但这类化合物通常具有极低的阈值, 使得其成为重要的风味物质。主要来源为乳蛋白中甲硫氨酸的降解^[25], 通常具有辛辣、焦甜等刺激的味道, 这是霉质奶酪与其他种类奶酪的主要区别所在。

本实验与文献[6,26]相比, 检出对蓝波奶酪风味成分有重要影响的物质中酮类和酸类: 2-壬酮、2-庚酮、己酸、丁酸、辛酸、正癸酸等与文献基本一致, 但在酯类化合物文献检出低碳数乙酯类化合物偏多, 而本实验中检出高碳数乙酯类化合物较多, 这可能与奶酪的成熟工艺有关^[7], 而本实验选用奶酪并无明显水果味缺陷可能也是由于酯类化合物之间的差异所导致。此外差异较大的为含硫含氮及其他化合物, 文献[6,10,23,26]中对于此类化合物的检出也不尽相同, 这可能由于蓝波奶酪的来源、品种及加工工艺有关, 同时也可能是造成蓝波奶酪风味之间存在差异的重要原因, 这有待进一步实验探索。同时与其他品种奶酪相比, 蓝波奶酪此类化合物的检出明显偏多, 因此这可能是造成蓝波奶酪有别于其他种类奶酪风味差别的重要原因之一。

3 结 论

本实验结合SPME和SDE 2种方法从蓝波奶酪中提取挥发性风味成分,经GC-MS分析,共鉴定出111种挥发性成分,包括烃类2种、醛类6种、酮类12种、酸类20种、酯类49种、醇酚类13种、含硫含氮及其他杂环化合物9种。

SPME法萃取鉴定出化合物58种, SDE法鉴定出化合物93种。2种方法均检测到的化合物有40种。SPME法有利于低沸点挥发性风味成分的提取,而SDE更有利于高沸点、低挥发性化合物的提取。

在所鉴定出的化合物中酮类、酸类、酯类、含硫含氮及其他化合物对于蓝波奶酪的特征风味有较突出贡献^[27]。其中影响较大的化合物有:2-庚酮、2-壬酮、丁酸、己酸、辛酸、正癸酸、癸酸乙酯、3-(甲硫基)-1-丙醇、6-庚基四氢-2H-吡喃-2-酮。

参考文献:

- [1] 杨永龙, 任宪峰, 张杰, 等. 蓝纹奶酪生产工艺及质量控制[J]. 中国食物与营养, 2011, 17(11): 40-43
- [2] RIDGWAY J. 奶酪鉴赏手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2011: 193-195.
- [3] 谢爱英, 张税丽, 李兴光, 等. 干酪加工工艺的国内研究现状[J]. 食品科技, 2008, 33(9): 65-68.
- [4] 郑远荣, 莫蓓红, 刘振民, 等. 仿制干酪的研究进展[J]. 食品发酵与工业, 2014, 40(2): 174-179.
- [5] 张玲. 蓝色刺孢霉所产凝乳酶对干酪理化性质及质构的影响[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2012: 10-12.
- [6] LAWLOR J B, DELAHUNTY C M, SHEEHAN J, et al. Relationships between sensory attributes and the volatile compounds, non-volatile and gross compositional constituents of six blue-type cheeses[J]. International Dairy Journal, 2003, 13(6): 481-494.
- [7] 刘雅楠. 蓝纹奶酪加工与成熟的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2007: 8-9.
- [8] 谢建春. 现代香味分析技术及应用[M]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 17-18.
- [9] 衣宇佳, 田怀香, 汤坚. 国产类契达干酪的风味研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008: 15-17.
- [10] YUCEER Y K, TUNCEL B, GUNESER O, et al. Characterization of aroma-active compounds, sensory properties, and proteolysis in Ezine cheese[J]. American Dairy Science Association, 2009, 92(10): 4146-4157.
- [11] XIE Jianchun, SUN Baoguo, ZHENG Fuping, et al. Volatile flavor constituents in roasted pork of Mini-pig[J]. Food Chemistry, 2008, 109(3): 506-514.
- [12] 马艳丽, 曹艳萍, 郑福平, 等. 奶酪的风味组份研究进展[J]. 中国乳品工业, 2013, 41(5): 36-39.
- [13] 马艳丽, 曹艳萍, 杨贞耐, 等. SPME-GC-MS检测不同中西方奶酪的挥发性风味物质及比较[J]. 食品科学, 2013, 34(20): 103-107. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201320020.
- [14] HAYALOGLU A A, YASAR K, TOLU C, et al. Characterizing volatile compounds and proteolysis in Gokceada artisanal goat cheese[J]. Small Ruminant Research, 2013, 113(1): 187-194.
- [15] 郭本恒. 乳制品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 369-373.
- [16] PATTON S. The methyl ketones of blue cheese and their relation to its flavor[J]. Journal of Dairy Science, 1950, 33(9): 680-684.
- [17] CALZADA J, del OLMO A, PICON A, et al. High-pressure processing decelerates lipolysis and formation of volatile compounds in ovine milk blue-veined cheese[J]. Journal of Dairy Science, 2013, 96(12): 7500-7510.
- [18] 宫春波, 贺雅非, 仇宏伟. 酶在奶酪生产中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2005(1): 90-94.
- [19] VARMING C, ANDERSEN L T, PETERSEN M, et al. Flavour compounds and sensory characteristics of cheese powders made from matured cheeses[J]. International Dairy Journal, 2013, 30(1): 19-28.
- [20] YVONNE F C, PAUL L H M, MARTIN G W. Lipolysis and free fatty acid catabolism in cheese: a review of current knowledge[J]. International Dairy Journal, 2003, 13(11): 841-866.
- [21] ELLIOTT J P, ROBERT S T L, CHRISTINE E R D, et al. Study of the influence of yeast inoculum concentration (*Yarrowia lipolytica* and *Kluyveromyces lactis*) on blue cheese aroma development using microbiological models[J]. Food Chemistry, 2014, 145(6): 464-472.
- [22] 王蓓, 曹雁平, 许时婴. 酶解奶油香精基料中特征风味组分分析研究[J]. 北京工商大学学报: 自然科学版, 2011, 29(4): 19-23.
- [23] THOMSEN M, GOURRAT K, THOMAS-DANGUIN T, et al. Multivariate approach to reveal relationships between sensory perception of cheeses and aroma profile obtained with different extraction methods[J]. Food Research International, 2014, 62(8): 561-571.
- [24] 孙宝国, 刘玉平. 食用香料手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 344-345.
- [25] YVON M, LIESBETH R. Cheese flavour formation by amino acid catabolism[J]. International Dairy Journal, 2001, 11(4/5/6/7): 185-201.
- [26] QIAN M, NELSON C, BLOOMER S. Evaluation of fat-derived aroma compounds in blue cheese by dynamic headspace GC-olfactometry-MS[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2002, 79(7): 663-667.
- [27] 朱新鹏, 姚敏. 奶酪酶解方法及风味成分分析[J]. 农产品加工, 2011(5): 56-58.