

基于ROAV和嗅闻技术分析乳脂的关键风味化合物

李 扬¹, 李 妍^{2,*}, 李 栋¹, 张列兵³, 王 蓓², 孙艳芳⁴, 杜学贤⁴, 吴迎乐⁴, 卢 俭⁴

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 北京工商大学食品与健康学院, 北京 100048;

3. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083; 4. 宁夏塞尚乳业有限公司, 宁夏 银川 750200)

摘要: 利用固相微萃取-气相色谱-质谱 (solid phase microextraction-gas chromatography-mass, SPME-GC-MS) 分析国内市场常见的8种乳脂产品 (4种黄油、2种稀奶油及2种发酵黄油) 的挥发性化合物, 并采用相对气味活度值 (relative odor activity value, ROAV) 和气相色谱-嗅闻 (gas chromatography-olfactometry, GC-O) 鉴定关键风味化合物。结果发现: 8种乳脂产品中共检出40种挥发性化合物, 主要包括7种醛类、6种甲基酮类、7种脂肪酸类和7种内酯类。ROAV法确定的关键风味化合物共17种, GC-O可识别7种关键风味化合物。其中, 乙酸、丁酸、己酸、 δ -辛内酯、 δ -癸内酯、 γ -十二内酯的ROAV大于1, 且可被GC-O识别, 是最为重要的6种关键风味化合物。

关键词: 乳脂; 固相微萃取; 相对气味活度值; 嗅闻; 关键风味化合物

Analysis of Key Flavor Compounds in Dairy Fat Products Using Relative Odor Activity Value and Olfactometry

LI Yang¹, LI Yan^{2,*}, LI Dong¹, ZHANG Liebing³, WANG Bei², SUN Yanfang⁴, DU Xuexian⁴, WU Yingle⁴, LU Jian⁴

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 2. School of Food and Health,

Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 3. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 4. Ningxia Saishang Dairy Industry Co. Ltd., Yinchuan 750200, China)

Abstract: In this study, solid phase microextraction (SPME) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to investigate the volatile compound profiles of eight dairy fat products (including four butters, two creams and two cultured butters) that are popular on the Chinese market. Their key flavor compounds were identified by calculating relative odor activity value (ROAV) as well as using gas chromatography-olfactometry (GC-O). In total 40 volatiles were found in the eight milk fat products, including 7 aldehydes, 6 methyl ketones, 7 fatty acids, and 7 lactones. A total of 17 volatile compounds were identified as key flavor compounds according to their ROAV, and GC-O identified seven of these compounds. Acetic acid, butanoic acid, hexanoic acid, δ -octanolactone, δ -decanolactone and γ -dodecalactone, all of which had ROAV greater than 1 and could be recognized by GC-O, were considered the most significant flavor compounds in dairy fat products.

Keywords: dairy fat products; solid phase microextraction; relative odor activity value; olfactometry; key flavor compounds

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220529-348

中图分类号: TS252.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2023) 06-0262-06

引文格式:

李扬, 李妍, 李栋, 等. 基于ROAV和嗅闻技术分析乳脂的关键风味化合物[J]. 食品科学, 2023, 44(6): 262-267.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220529-348. <http://www.spkx.net.cn>

LI Yang, LI Yan, LI Dong, et al. Analysis of key flavor compounds in dairy fat products using relative odor activity value and olfactometry[J]. Food Science, 2023, 44(6): 262-267. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220529-348. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2022-05-29

基金项目: 现代农业 (奶牛) 产业技术体系建设专项 (CARS-36); 宁夏回族自治区重点研发计划项目 (2021BEF02031)

第一作者简介: 李扬 (1986—) (ORCID: 0000-0002-4640-4305), 女, 博士, 研究方向为农产品加工技术。

E-mail: yang_li17@126.com

*通信作者简介: 李妍 (1977—) (ORCID: 0000-0003-2956-5972), 女, 副教授, 博士, 研究方向为乳品科学及加工技术。

E-mail: liyan@btbu.edu.cn

乳脂对奶酪^[1]、酸奶^[2]和液态乳^[3]等乳制品风味有重要影响,也可作为食品配料给予烘焙及咖啡等食品浓郁的奶香味。但乳脂饱和脂肪酸含量高,大量摄入可能导致罹患心血管疾病的风险增加^[4],因此有许多研究致力于用蛋白及纤维素等食品原料^[5]制备脂肪替代品用于开发低脂食品。Giarnetti等^[4]以菊糖和橄榄油制备的乳液填充凝胶部分或完全替代烘焙食品中的乳脂,结果表明乳脂替代品组与乳脂组的感官特征有显著差异,消费者接受程度也较低。Rudra等^[6]报道,虽菊粉替代脂肪制备的酸乳的质构与乳脂酸乳的质构相似甚至更优,但其香气及口感得分却显著低于乳脂酸乳。也有研究报道,采用脂肪酶水解^[7-8]和超高压处理^[9]可促使乳脂中挥发性化合物释放,但这些处理可能会导致脂肪酸含量过高,产品感官特性不佳。可见,风味欠缺是限制低脂食品开发的关键因素之一。

乳脂中挥发性化合物种类繁多,主要包括脂肪酸类、酮类、内酯类、甲基酮类和醛类等^[10-12]。但仅有少数含量高于其感官阈值的关键风味化合物才对乳脂的风味特征有所贡献,且关键风味化合物的种类会因乳脂类型、产地及制备方法等的差异而有所不同。Mallia等^[13]报道黄油中的内酯类(δ -癸内酯、 δ -十二内酯和(Z)-6-十二烯- γ -内酯)、酮类(1-己烯-3-酮和1-辛烯-3-酮)、醛类((E)-2-壬烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、反式-4,5-环氧-(E)-2-癸醛和(Z)-2-壬烯醛)对其风味有重要的影响。王岩等^[14]报道乙酸和2,3-丁二酮对酸奶油的风味有重要贡献。Pionnier等^[15]研究发现,脂肪含量为15%的巴氏杀菌稀奶油的关键风味化合物为丁二酮、3-羟基-2-丁酮、二甲基三硫醚、2-壬酮、丁酸、乙酸、二甲基硫醚、2-丁酮和一种未知化合物。脂肪含量为40%的超高温灭菌稀奶油的关键风味化合物为2-戊酮、二甲基三硫醚、2-壬酮及2种未知化合物。

本研究收集8种国内市场常见乳脂产品(包括4种黄油、2种稀奶油和2种发酵黄油),采用固相微萃取-气相色谱-质谱(solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS)分析8种乳脂产品挥发性化合物组成的异同,采用相对气味活度值(relative odor activity value, ROAV)法及气相色谱-嗅闻(gas chromatography-olfactometry, GC-O)鉴定不同乳脂产品的关键风味化合物组成,探究影响乳脂风味的最为重要的风味化合物,旨在为低脂食品调香工艺的研发提供一些技术借鉴。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

C₇~C₂₀正构烷烃混合物 美国o2si公司;8种乳脂产品信息如表1所示。

表1 乳脂产品

Table 1 Dairy fat products tested in this study

| 样品类型 | 编号 | 产地 | | 脂肪质量分数/% |
|------|----|----|-----|----------|
| 黄油 | B1 | 澳洲 | 新西兰 | 82.9 |
| | B2 | | 比利时 | 82.1 |
| | B3 | 欧洲 | 荷兰 | 82.0 |
| | B4 | 美洲 | 阿根廷 | 82.9 |
| 稀奶油 | C1 | 欧洲 | 法国 | 35.1 |
| | C2 | 亚洲 | 中国 | 35.0 |
| 发酵黄油 | F1 | 欧洲 | 法国 | 82.0 |
| | F2 | 欧洲 | 丹麦 | 82.0 |

1.2 仪器与设备

7890B-5977A GC-MS联用仪(配有NIST数据库)、毛细管色谱柱DB-WAX(30 m×320 μ m, 0.25 μ m)美国Agilent公司;ODP3嗅觉检测器 德国Gerstel公司;50/30 μ m DVB/CAR/PDMS萃取头以及手动固相微萃取进样手柄 美国Supelco公司。

1.3 方法

1.3.1 SPME-GC-MS

参考Li Yang等^[10]的方法并略作调整后测定乳脂风味化合物。于40 mL萃取瓶中加入16 g样品,在55 $^{\circ}$ C水浴中平衡20 min后,采用50/30 μ m DVB/CAR/PDMS吸附30 min后直接插入GC进样口解吸附5 min后测定。

进样口温度250 $^{\circ}$ C;载气为He,流速3.2 mL/min;升温程序:起始温度40 $^{\circ}$ C,保持3 min,以5 $^{\circ}$ C/min升温至170 $^{\circ}$ C,以10 $^{\circ}$ C/min升温至200 $^{\circ}$ C,保温3 min,以10 $^{\circ}$ C/min升温至230 $^{\circ}$ C,保温1 min。

MS条件:溶剂延迟4 min;电子电离源;离子源温度230 $^{\circ}$ C;四极杆温度150 $^{\circ}$ C;质量扫描范围m/z 50~300。

1.3.2 挥发性化合物分析

1.3.2.1 定性分析

挥发性化合物通过NIST.14L谱库进行检索,选择正反匹配度大于700的醛类、酮类、酸类、酯类、内酯类、烯类等化合物。同时,以C₇~C₂₀正构烷烃作为标准品,记录各正构烷烃的保留时间。根据式(1)计算各挥发性化合物的保留指数(retention index, RI),并与采用相似色谱柱的文献报道数值进行比较,辅助质谱检索结果对所得化合物进行定性分析。

$$RI=100 \times \left(n + \frac{t-t_n}{t_{(n+1)}-t_n} \right) \quad (1)$$

式中:t为挥发性化合物的保留时间/min; t_n为碳原子数为n的烷烃保留时间/min; t_(n+1)为碳原子数为n+1的烷烃保留时间/min^[16]。

1.3.2.2 定量分析

采用峰面积归一化法计算各挥发性化合物的相对含量。

1.3.3 关键风味化合物的确定

1.3.3.1 ROAV

采用刘登勇等^[17]报道的方法计算各挥发性化合物的ROAV。将对样品风味贡献最大的组分的ROAV定义为100, 其他化合物的ROAV计算如式(2)所示。若某化合物ROAV大于1, 表明其对样品风味有贡献, 为样品的关键风味化合物; 当ROAV在0.1与1之间时, 表明其对样品风味有修饰作用。

$$\text{ROAV} \approx 100 \times \frac{C}{C_{\text{stan}}} \times \frac{T_{\text{stan}}}{T} \quad (2)$$

式中: C_{stan} 与 T_{stan} 分别为对样品风味贡献最大组分的相对含量/%及阈值/(mg/L); C 与 T 分别为各挥发性物质的相对含量/%和阈值/(mg/L)。

1.3.3.2 GC-O分析

经毛细管柱分离的挥发性化合物按1:1比例分别进入MS及嗅闻检测口, 同时通入湿润氮气以防止评价员鼻腔干燥。

1.4 数据统计

所有数据为3次重复实验的平均值, 采用SPSS 20.0进行显著性分析和聚类分析。

2 结果与分析

2.1 不同乳脂产品中挥发性化合物的分析

如表2所示, 8种乳脂产品中共检测出40种挥发性化合物, 包括7种醛类(己醛、辛醛、壬醛、(*E*)-2-辛烯醛、2,4-庚二烯醛、癸醛和(*Z*)-2-壬烯醛)、6种甲基酮类(2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮、2-癸酮、2-十一烷酮、2-十三烷酮)、2种不饱和酮类(6-甲基-5-庚烯-2-酮和(*E,E*)-3,5-辛二烯酮)、7种脂肪酸类(乙酸、丁酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸和肉豆蔻酸)、7种内酯类(γ -丁内酯、 δ -己内酯、 δ -辛内酯、 γ -癸内酯、 δ -癸内酯、 γ -十二内酯和 δ -十二内酯)、2种不饱和烯炔类(*D*-柠檬烯和 γ -蒈烯)、1种酯类(戊酸丁酯)、1种醇类(1,2-丁二醇)、1种含硫化合物(二甲基砜)以及6种其他化合物(苯乙烯、糠醛、苯甲醛、苯乙酮、2,4-二甲基苯甲醛和苯酚)。4种黄油挥发性化合物的个数分别为18、19、21、15种, 2种稀奶油中的挥发性化合物总个数分别为19、23种, 2种发酵黄油挥发性化合物个数分别为20、24种。

由表2可知, 不同乳脂产品的挥发性化合物有明显的不同。根据挥发性化合物组成的差异, 8种乳脂产品进行聚类分析后可分为两大类, 如图1所示, 第1类(Cluster 1)包括4种黄油(B1、B2、B3和B4)和2种发酵稀奶油(F1和F2), 第2类(Cluster 2)包括2种稀奶油(C1和C2)。其中, 第1类又可分为2个亚类, 即1a(包括4种黄油B2、B3、B1和B4)和1b(包括2种发酵

黄油F1和F2)。可见, 虽各乳脂挥发性化合物的组成有所差别, 但仍存在一定规律。4种黄油中含量最高的挥发性化合物为脂肪酸类, B1~B4的脂肪酸的相对含量分别为37.21%、57.04%、46.34%、52.97%。这与Peterson等^[19]的研究有一定差异, 其报道黄油中内酯类化合物含量最高, 其次为脂肪酸类。2种稀奶油中甲基酮含量最高, 分别为65.93%、69.80%, 与王丹等^[21]的研究一致。推测稀奶油中甲基酮含量较高的原因与其加工中的灭菌工艺有关。有研究表明, 乳脂中酮酸在加热的条件下可生产甲基酮^[10]。发酵黄油中挥发性化合物的规律性较黄油与稀奶油差, F1中含量最多的一类化合物为脂肪酸, 占总挥发性化合物的45.79%, 第2大类化合物为不饱和烯炔。F2与之不同, 含量最多的一类化合物为不饱和烯炔, 占总挥发性化合物的29.60%; 第2大类化合物为脂肪酸, 占总挥发性化合物的28.46%。

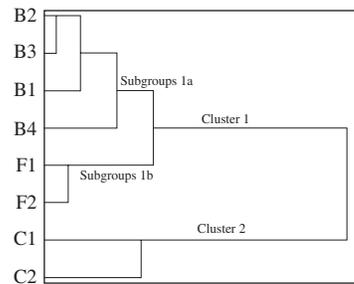


图1 不同乳脂产品挥发性化合物的聚类分析

Fig. 1 Cluster analysis results of eight dairy fat products

2.2 不同乳脂产品中关键风味化合物的分析

2.2.1 ROAV法分析乳脂中关键风味化合物

乳脂中挥发性化合物对风味的贡献除与其浓度有关外, 还与其感官阈值有关, 因此将其浓度与感官阈值结合才可客观评价挥发性化合物对乳脂风味的贡献。由表3可知, 8种乳脂产品中ROAV大于1的香气化合物共17种, 分别为醛类(包括己醛、辛醛、壬醛、癸醛和(*Z*)-2-壬烯醛)、甲基酮类(包括2-庚酮、2-辛酮和2-壬酮)、脂肪酸类(包括乙酸、丁酸和己酸)、内酯类(δ -己内酯、 δ -辛内酯、 δ -癸内酯、 γ -十二内酯和 δ -十二内酯)以及*D*-柠檬烯。ROAV在0.1~1之间的香气化合物包括2-十一烷酮、癸酸和 γ -癸内酯3种。虽然不同乳脂肪样品中关键风味化合物种类有一定差异, 但己酸、 δ -辛内酯、 δ -癸内酯是所有样品的关键风味化合物。己酸呈奶酪味、酸味, δ -辛内酯呈果味、椰子味^[18], δ -癸内酯呈桃子味、奶油味^[10]。丁酸是除C1外的其他7种乳脂产品的关键风味化合物, 风味特征为奶酪味、酸奶油味^[18]。除B1和C2外, *D*-柠檬烯对其他6种乳脂产品的风味有重要贡献, 而对B1和C2的风味有修饰作用, 其风味特征为柑橘味、清新味^[22]。 δ -己内酯对B1、B2、B3、F1的风味有贡献, 对其他4种乳脂产品的风味有修饰作用, 其风

表2 不同乳脂产品的挥发性化合物
Table 2 Volatile compounds identified in different dairy fat products

| 挥发性化合物 | RI | RI' | 阈值/ (mg/kg) | 相对含量/% | | | | | | | |
|--------------------|-------|--------------------|----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|
| | | | | B1 | B2 | B3 | B4 | C1 | C2 | F1 | F2 |
| 直链醛类 (7种) | | | | | | | | | | | |
| 己醛 | 1 053 | 1 024 ^a | 0.19 ^d | ND | 8.29±1.03 |
| 辛醛 | 1 265 | 1 289 ^a | 0.90 ^d | ND | ND | 0.97±0.25 | ND | 2.06±0.36 | 1.34±0.82 | ND | 0.72±0.20 |
| 壬醛 | 1 370 | 1 394 ^a | 13.5 ^b | 1.66±0.33 | 2.93±1.56 | 5.44±1.08 | 2.03±1.91 | 9.39±0.97 | 4.61±2.88 | 0.42±0.05 | 1.85±1.13 |
| (E)-2-辛烯醛 | 1 398 | 1 345 ^a | NA | ND | 0.31±0.01 |
| 2,4-庚二烯醛 | 1 446 | NA | NA | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.05±0.01 | 0.82±0.26 |
| 癸醛 | 1 475 | 1 495 ^a | 2 ^f | ND | ND | 0.44±0.05 | | 0.99±0.35 | 0.33±0.05 | ND | 0.38±0.29 |
| (Z)-2-壬烯醛 | 1 504 | 1 447 ^a | 0.004 5 ^b | ND | 0.36±0.02 |
| 合计 | | | | 1.66 | 2.93 | 6.85 | 2.03 | 12.44 | 6.28 | 0.47 | 12.73 |
| 甲基酮类 (6种) | | | | | | | | | | | |
| 2-庚酮 | 1 158 | 1 180 ^a | 15 ^d | 8.48±3.22 | ND | ND | ND | 30.49±0.08 | 43.25±3.36 | ND | ND |
| 2-辛酮 | 1 260 | 1 283 ^a | 2.5 ^d | ND | ND | ND | ND | ND | 0.50±0.01 | ND | ND |
| 2-壬酮 | 1 364 | 1 389 ^a | 7.7 ^d | 4.49±0.70 | 4.61±0.46 | 5.25±0.71 | 2.11±0.28 | 24.90±9.98 | 17.75±2.09 | 0.92±0.16 | 3.04±0.42 |
| 2-癸酮 | 1 469 | 1 493 ^a | 11 ^d | ND | ND | ND | ND | ND | 0.15±0.02 | ND | ND |
| 2-十一烷酮 | 1 574 | 1 596 ^a | 100 ^d | 0.89±0.02 | 1.00±0.16 | ND | ND | 8.71±0.64 | 6.73±0.33 | 0.18±0.03 | ND |
| 2-十三烷酮 | 1 784 | 1 817 ^a | 182 ^d | ND | ND | ND | ND | 1.83±0.55 | 1.42±0.19 | ND | ND |
| 合计 | | | | 13.86 | 5.61 | 5.25 | 2.11 | 65.93 | 69.80 | 1.10 | 3.04 |
| 不饱和酮类 (2种) | | | | | | | | | | | |
| 6-甲基-5-庚烯-2-酮 | 1 309 | NA | NA | 0.44±0.23 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.21±0.09 |
| (E,E)-3,5-辛二烯酮 | 1 485 | NA | NA | ND | 0.75±0.03 |
| 合计 | | | | 0.44 | | | | | | | 0.96 |
| 脂肪酸类 (7种) | | | | | | | | | | | |
| 乙酸 | 1 409 | 1 463 ^b | 7.0 ^d | ND | 6.88±1.79 | 12.04±0.83 | 1.56±0.08 | ND | ND | 16.48±8.45 | 5.47±3.62 |
| 丁酸 | 1 586 | 1 629 ^b | 0.66 ^d | 8.26±0.88 | 13.05±0.28 | 13.29±0.14 | 21.94±4.65 | ND | 1.63±0.98 | 11.90±3.42 | 9.57±2.95 |
| 己酸 | 1 802 | 1 856 ^b | 2.50 ^d | 13.16±4.68 | 13.91±1.65 | 11.63±0.73 | 18.83±2.53 | 2.70±0.05 | 3.02±1.31 | 10.72±2.37 | 6.94±0.11 |
| 辛酸 | 2 018 | 2 069 ^b | 350 ^d | 9.31±3.56 | 8.29±0.48 | 4.83±1.04 | 5.92±0.97 | 2.62±0.47 | 2.77±0.96 | 3.24±1.00 | 2.27±0.29 |
| 癸酸 | 2 228 | 2 282 ^b | 200 ^d | 6.48±2.15 | 10.25±1.80 | 4.55±1.77 | 4.72±1.25 | 3.62±0.29 | 2.94±1.56 | 3.08±1.43 | 4.21±2.96 |
| 月桂酸 | 2 447 | 2 551 ^b | 700 ^d | ND | 2.78±0.10 | ND | ND | ND | ND | 0.37±0.17 | ND |
| 肉豆蔻酸 | 2 656 | NA | 5 000 ^d | ND | 1.88±0.80 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 合计 | | | | 37.21 | 57.04 | 46.34 | 52.97 | 8.94 | 10.36 | 45.79 | 28.46 |
| 内酯类 (7种) | | | | | | | | | | | |
| γ-丁内酯 | 1 574 | NA | NA | ND | 13.24±1.96 |
| δ-己内酯 | 1 737 | 1 818 ^e | 5 ^e | 10.15±1.12 | 2.78±0.62 | 3.66±0.20 | 0.86±0.05 | 0.38±0.01 | 0.40±0.09 | 1.57±0.39 | 2.81±0.20 |
| δ-辛内酯 | 1 913 | 1 902 ^b | 0.1 ^e | 7.54±0.51 | 3.58±0.64 | 3.16±0.27 | 1.06±0.13 | 1.40±0.10 | 1.94±0.48 | 1.46±0.35 | 2.09±0.15 |
| γ-癸内酯 | 1 976 | NA | 1.00 ^d | ND | ND | ND | ND | ND | 0.14±0.04 | ND | ND |
| δ-癸内酯 | 2 143 | 2 203 ^e | 1 ^e | 9.42±0.34 | 6.63±1.03 | 4.84±0.55 | 2.72±0.42 | 5.18±0.17 | 7.77±2.05 | 2.65±0.67 | 4.41±0.43 |
| γ-十二内酯 | 2 324 | NA | 1 ^e | ND | ND | ND | ND | 1.49±0.58 | ND | ND | ND |
| δ-十二内酯 | 2 375 | 2 490 ^b | 10 ^e | 2.25±0.17 | 2.94±0.46 | 1.70±0.48 | 1.01±0.16 | 1.77±0.37 | 2.09±0.40 | 0.86±0.31 | ND |
| 合计 | | | | 29.36 | 15.93 | 13.36 | 5.65 | 10.22 | 12.34 | 6.54 | 22.55 |
| 不饱和烯炔类 (2种) | | | | | | | | | | | |
| D-柠檬烯 | 1 183 | 1 192 ^a | 10 ^f | 3.96±0.97 | 12.12±4.43 | 11.27±1.61 | 12.89±3.77 | 24.16±8.52 | 1.64±0.41 | 34.59±17.59 | 29.60±4.02 |
| γ-蒎烯 | 1 227 | NA | NA | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 6.27±2.82 | ND |
| 合计 | | | | 3.96 | 12.12 | 11.27 | 12.89 | 24.16 | 1.64 | 40.86 | 29.60 |
| 酯类 (1种) | | | | | | | | | | | |
| 戊酸丁酯 | 1 120 | NA | NA | ND | ND | 2.81±0.08 | ND | ND | ND | ND | ND |
| 醇类 (1种) | | | | | | | | | | | |
| 1,2-丁二醇 | 1 139 | NA | NA | ND | ND | 9.62±1.35 | ND | ND | ND | 5.17±0.97 | ND |
| 含硫化合物 (1种) | | | | | | | | | | | |
| 二甲基砜 | 1 838 | NA | NA | 4.48±0.81 | 2.59±0.84 | 3.69±0.47 | 4.69±0.54 | 1.28±0.17 | 0.73±0.31 | 1.29±0.46 | 2.50±0.19 |
| 其他 (6种) | | | | | | | | | | | |
| 苯乙烯 | 1 229 | NA | NA | ND | 6.36±0.50 | ND | 19.31±2.47 | ND | ND | ND | 6.68±2.27 |
| 糠醛 | 1 423 | 1 456 ^c | NA | 2.93±2.15 | ND | 0.84±0.44 | ND | 0.19±0.04 | 0.03±0.00 | ND | ND |
| 苯甲醛 | 1 481 | 1 515 ^a | NA | 1.62±1.47 | 0.97±0.19 | 1.85±0.27 | 1.20±0.37 | 0.70±0.33 | 0.58±0.42 | 0.78±0.09 | 0.81±0.28 |
| 苯乙酮 | 1 605 | 1 643 ^a | NA | ND | 0.11±0.00 |
| 2,4-二甲基苯甲醛 | 1 763 | NA | NA | ND | 0.21±0.07 | 0.59±0.02 | ND | ND | ND | ND | ND |
| 苯酚 | 1 953 | 2 051 ^a | NA | 0.91±0.68 | ND | 0.66±0.23 | ND | ND | 0.19±0.05 | 0.10±0.01 | ND |

注: a~c分别表示保留指数来源于http://www.odour.org.uk和文献[18-19]; d~g分别表示阈值数据来源于文献[13,20]和http://www.odour.org.uk。NA.不适用; ND.未检出; 表3同。

表3 乳脂中挥发性化合物的ROAV
Table 3 ROAV of volatile compounds in dairy fat products

| 挥发性化合物 | B1 | B2 | B3 | B4 | C1 | C2 | F1 | F2 | 风味特征 |
|----------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------------------------|
| 己醛 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 54.59±6.78 | 脂肪味、清新味、水果味 ^[18] |
| 辛醛 | ND | ND | 3.44±0.88 | ND | 16.41±2.86 | 7.72±4.70 | ND | 1.01±0.28 | 青涩味、脂肪酸败味 ^[25] |
| 壬醛 | 0.16±0.03 | 0.61±0.32 | 1.28±0.25 | 0.45±0.43 | 4.97±0.51 | 1.76±1.10 | 0.17±0.02 | 0.17±0.10 | 青涩味、脂肪酸败味 ^[25] |
| 癸醛 | ND | ND | 0.70±0.08 | ND | 3.54±1.25 | 0.85±0.13 | ND | 0.24±0.18 | 肥皂味、花香味 ^[25] |
| (Z)-2-壬烯醛 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 100.00±5.56 | 脂肪味、清新味 ^[26] |
| 2-庚酮 | 0.75±0.28 | ND | ND | ND | 14.52±0.04 | 14.87±0.03 | ND | ND | 奶油味、化学味 ^[10] |
| 2-辛酮 | ND | ND | ND | ND | ND | 1.20±0.02 | ND | ND | 肥皂味 ^[25] |
| 2-壬酮 | 0.77±0.12 | 1.68±0.17 | 2.16±0.29 | 0.83±0.11 | 23.17±9.26 | 11.89±1.4 | 0.67±0.12 | 0.49±0.07 | 奶油味、化学味 ^[10] |
| 2-癸酮 | ND | ND | ND | ND | ND | 0.07±0.01 | ND | ND | NA |
| 2-十一烷酮 | ND | ND | ND | ND | 0.62±0.05 | 0.35±0.02 | ND | ND | 桃子味、甜味 ^[18] |
| 2-十三烷酮 | ND | ND | ND | ND | 0.07±0.02 | 0.04±0.01 | ND | ND | 酸味、清新味 (green) ^[10] |
| 乙酸 | ND | 2.75±0.71 | 5.45±0.38 | 0.67±0.03 | ND | ND | 13.06±6.7 | 0.98±0.65 | 酸味、辛辣味 ^[18] |
| 丁酸 | 16.6±1.77 | 55.23±1.19 | 63.72±0.67 | 100.00±21.19 | ND | 12.73±7.65 | 100.00±28.74 | 18.13±5.59 | 奶酪味、酸奶油味 ^[18] |
| 己酸 | 6.98±2.48 | 15.54±1.84 | 14.72±0.92 | 22.66±3.04 | 7.71±0.14 | 6.23±2.70 | 23.78±5.26 | 3.47±0.06 | 奶酪味、酸味 ^[18] |
| 辛酸 | 0.04±0.01 | 0.07±0.00 | 0.04±0.01 | 0.05±0.01 | 0.05±0.01 | 0.04±0.01 | 0.05±0.02 | 0.01±0.00 | 脂肪味、蜡味 ^[18] |
| 癸酸 | 0.04±0.01 | 0.14±0.03 | 0.07±0.03 | 0.07±0.02 | 0.13±0.01 | 0.08±0.04 | 0.09±0.04 | 0.03±0.02 | 木香味 ^[8] |
| δ -己内酯 | 2.69±0.30 | 1.55±0.35 | 2.32±0.13 | 0.52±0.03 | 0.54±0.01 | 0.41±0.09 | 1.74±0.43 | 0.70±0.05 | 奶油味、巧克力味、甜香 ^[23] |
| δ -辛内酯 | 100.00±6.74 | 100.00±17.88 | 100.00±8.54 | 31.89±3.91 | 100.00±7.14 | 100.00±24.74 | 80.98±19.41 | 26.13±1.88 | 果味、椰子味 ^[18] |
| γ -癸内酯 | ND | ND | ND | ND | ND | 0.72±0.21 | ND | ND | 桃子味、椰子味 ^[27] |
| δ -癸内酯 | 12.49±0.45 | 18.53±2.88 | 15.32±1.74 | 8.18±3.76 | 37.00±1.21 | 40.05±10.57 | 14.70±3.72 | 5.51±0.54 | 桃子味、奶油味 ^[10] |
| γ -十二内酯 | ND | ND | ND | ND | 10.64±4.14 | ND | ND | ND | 酸味、奶油味、花香味 ^[10] |
| δ -十二内酯 | 0.30±0.02 | 0.82±0.13 | 0.54±0.15 | 0.30±0.05 | 1.26±0.26 | 1.08±0.21 | 0.48±0.17 | ND | 酸味、水果味 ^[10] |
| D-柠檬烯 | 0.53±0.13 | 3.39±1.24 | 3.57±0.51 | 3.88±1.13 | 17.26±6.09 | 0.85±0.21 | 19.19±9.76 | 3.71±0.50 | 柑橘味、清新味 ^[22] |

味特征为奶油味、巧克力味、甜香味^[23]。2-壬酮对B2、B3、C1、C2的风味有贡献，对其他4种乳脂产品的风味有修饰作用，风味特征为奶油味、化学味^[10]。

除乙酸和D-柠檬烯，其他关键风味化合物的生成与牛乳脂肪的代谢有关。乳脂的主要成分甘油三酯在自身或外源脂肪酶或酯酶的作用下，可水解成游离脂肪酸，如丁酸、己酸。脂肪酸在微生物作用下经过不完全 β -氧化途径也可生成甲基酮类，不饱和脂肪酸经氧化可生成直链醛类，此外，牛乳中少量存在的4-/5-羟基脂肪酸可内酯化生成 γ - δ -内酯^[7]。乙酸由乳酸菌代谢乳糖、柠檬酸或氨基酸产生，D-柠檬烯来源于植物性的奶牛日粮^[24]，关于其对牛乳脂肪香气贡献的报道较少。

2.2.2 GC-O法分析乳脂中关键风味化合物

表4 GC-O识别的乳脂中的关键风味物质

Table 4 Key flavor compounds in dairy fat products identified by GC-O

| 标号 | 化合物 | RI | B1 | B2 | B3 | B4 | C1 | C2 | F1 | F2 | 检测频次 | 风味描述 |
|----|-------------------|------|----|----|----|----|----|----|----|----|------|---------|
| 1 | 乙酸 | 1409 | - | + | - | - | - | - | - | - | 1 | 酸味 |
| 2 | 丁酸 | 1586 | - | + | - | + | + | + | + | + | 6 | 乳臭味、奶酪味 |
| 3 | 己酸 | 1802 | - | - | - | + | - | - | - | - | 1 | 辛辣味、酸味 |
| 4 | δ -辛内酯 | 1913 | + | - | - | - | - | + | + | - | 3 | 甜味、奶油味 |
| 5 | δ -癸内酯 | 2143 | + | + | + | + | + | + | + | + | 8 | 桃子味、奶油味 |
| 6 | γ -十二内酯 | 2324 | - | - | + | + | + | - | - | - | 3 | 酸味、清新味 |
| 7 | 顺式-4-羟基-6-十二烯酸内酯* | 2607 | - | + | - | + | + | + | + | + | 6 | 水果味、酸味 |

注：+，可通过GC-O识别；-，不可通过GC-O识别；*，无法通过MS准确定性。

采用GC-O法时，B1、B2、B3、B4、C1、C2、F1和F2中关键风味化合物的数量分别为2、4、2、5、4、4、4种和3种，8种乳脂产品中共检出7种关键风味化合物（表4），包括3种脂肪酸类（乙酸、丁酸和己酸）、3种内酯类（ δ -辛内酯、 δ -癸内酯和 γ -十二内酯）和一种未知化合物。第7种化合物风味特征为果酸味，但其含量较低，无法由GC-MS准确定性（正反匹配度<700），但同时其感官阈值也极低，因而可被评价员嗅到。Schieberle等^[26]也报道发酵黄油中含有顺式-4-羟基-6-十二烯酸内酯，其风味特征为桃子味。由表4可知， δ -癸内酯是所有乳脂产品的关键风味化合物，有研究表明，此化合物为区分黄油和人造黄油的最重要的特征物质，其在黄油中的风味强度比人造黄油高1 024倍以上^[28]。丁酸与顺式-4-羟基-6-十二烯酸内酯是6种乳脂产品的关键风味化合物。

对比表3、4可知，ROAV法和GC-O法得到的结果并不完全一致。例如，采用ROAV法可知己醛、辛醛、壬醛、癸醛、(Z)-2-壬烯醛为部分乳脂产品的关键风味化合物，但这些化合物未被GC-O法识别。马士成^[29]和田淑琳^[30]等也报道过ROAV和GC-O分析样品关键风味化合物时所得的结果有所不同。出现这种结果的原因，一方面可能是ROAV法是基于挥发性化合物的相对含量和已报道的感官阈值计算得到的，但同一挥发性化合物在不同文献中的报道有所差异，从而对结果有一定的影响。另一方

面,不同挥发性化合物之间或挥发性化合物与基质之间可能会存在交互作用,从而造成理论计算值与嗅闻结果的不一致。尽管如此,采用2种方法分析时,乙酸、丁酸、己酸、 δ -辛内酯、 δ -癸内酯、 γ -十二内酯均可判断为关键风味化合物,尤其是丁酸和 δ -癸内酯为6种及以上样品的关键风味化合物。

3 结论

SPME-GC-MS检测4种黄油、2种稀奶油及2种发酵黄油共得到40种挥发性化合物,主要为脂肪酸类、甲基酮类、直链醛类、内酯类等。4种黄油中脂肪酸类化合物含量最高,占总挥发性化合物的37.21%~57.04%。2种稀奶油中甲基酮含量最高,占总挥发性化合物大于66%。发酵黄油F1中脂肪酸含量最高,占总挥发性化合物的45.79%;F2中不饱和烯烃含量最高,占总挥发性化合物的29.60%。结合ROAV及GC-O可知,6种化合物(乙酸、丁酸、己酸、 δ -辛内酯、 δ -癸内酯、 γ -十二内酯)对乳脂产品的特征风味有重要贡献,可考虑用于低脂食品的风味调整。本研究利用了SPME-GC-MS分析了各挥发性化合物对乳脂风味的作用,今后还需要通过香气重组及消减实验等进行关键风味化合物的验证分析,并进一步探究各挥发化合物间及挥发性化合物与乳脂基质间交互作用对风味的影响。

参考文献:

- [1] THIERRY A, COLLINS Y F, MUKDSI M C A, et al. Cheese: chemistry, physics and microbiology[M]. 4th ed. Pittsburgh: Academic press, 2017: 423-444. DOI:10.1016/B978-0-12-417012-4.00017-X.
- [2] 罗天洪, 蔡森, 王世杰, 等. 乳脂对发酵乳风味的影响[J]. 乳业科学与技术, 2019, 42(6): 25-29. DOI:10.15922/j.cnki.jdst.2019.06.005.
- [3] ZHANG X M, AI N S, WANG J, et al. Lipase-catalyzed modification of the flavor profiles in recombined skim milk products by enriching the volatile components[J]. Journal of Dairy Science, 2016, 99(11): 8665-8679. DOI:10.3168/jds.2015-10773.
- [4] GIARNETTI M, PARADISO V M, CAPONIO F, et al. Fat replacement in shortbread cookies using an emulsion filled gel based on inulin and extra virgin olive oil[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 63: 339-345. DOI:10.1016/j.lwt.2015.03.063.
- [5] 李君, 崔怀田, 刘瑞琦, 等. 脂肪替代物在低脂人造黄油中的应用研究进展[J]. 中国粮油学报, 2021(6): 173-180.
- [6] RUDRA S G, NATH P, KAUR C, et al. Rheological, storage stability and sensory profiling of low-fat yoghurt fortified with red capsicum carotenoids and inulin[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2017, 41(4): 1-9. DOI:10.1111/jfpp.13067.
- [7] 李扬, 李妍, 王筠纳, 等. 不同酶水解对乳脂挥发性化合物的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(2): 1-5. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20171120-244.
- [8] 冯玲, 农皓如, 黄丽, 等. 水牛乳稀奶油及其酶解产物挥发性风味物质分析[J]. 食品科技, 2018, 43(3): 251-254. DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2018.03.048.
- [9] 李燕杰, 梁钻好, 蒋卓, 等. 黄油超高压增香工艺优化研究[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(20): 73-78. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2018.20.014.
- [10] LI Y, WANG Y, YUAN D, et al. Comparison of SDE and SPME for the analysis of volatile compounds in butters[J]. Food Science and Biotechnology, 2020, 29(1): 55-62. DOI:10.1007/s10068-019-00647-z.
- [11] 李宁, 孙宝国. 乳品风味物质研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(8): 240-251. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201608042.
- [12] 李心芯. 乳及乳制品风味物质的研究进展综述[J]. 四川旅游学院学报, 2018(2): 18-22. DOI:10.3969/j.issn.1008-5432.2018.02.005.
- [13] MALLIA S, ESCHER F, SCHLICHTERLE-CERNY H. Aromatic compounds of butter: a review[J]. European Food Research and Technology, 2008, 226: 315-325. DOI:10.1007/s00217-006-0555-y.
- [14] 王岩, 张哲, 张媛, 等. 市售酸奶油感官与风味特征[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(9): 201-208. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.013934.
- [15] PIONNIER E, HUGELSHOFER D. Characterisation of key odorant compounds in creams from different origins with distinct flavours[J]. Developments in Food Science, 2006, 43: 233-236. DOI:10.1016/S0167-4501(06)80056-7.
- [16] 叶淘, 刘子博, 张婷, 等. 基于GC-MS结合保留指数法建立花椒挥发油指纹图谱[J]. 中国调味品, 2022, 47(4): 68-73.
- [17] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法:“ROAV”法[J]. 食品科学, 2008, 29(7): 370-374. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2008.07.082.
- [18] WANG B, XU S. Effects of different commercial lipases on the volatile profile of lipolysed milk fat[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2010, 24(6): 335-340. DOI:10.1002/ffj.1945.
- [19] PETERSON D G, REINECCIUS G A. Characterization of the volatile compounds that constitute fresh sweet cream butter aroma[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2003, 18(3): 215-220. DOI:10.1002/ffj.1192.
- [20] URBACH G, STARK W, FORSS D A. Volatile compounds in butter oil: II. Flavour and flavour thresholds of lactones, fatty acids, phenols, indole and skatole in deodorized synthetic butter[J]. Journal of Dairy Research, 1972, 39(1): 35-47. DOI:10.1017/S0022029900013820.
- [21] 王丹, 李伟, 芮昕, 等. 马克斯克鲁维酵母Y51-6发酵稀奶油工艺优化及挥发性风味成分分析[J]. 食品科学, 2015, 36(15): 112-117. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201515021.
- [22] MALLIA S, PICCINALI P, REHBERGER B, et al. Determination of storage stability of butter enriched with unsaturated fatty acids/conjugated linoleic acids (UFA/CLA) using instrumental and sensory methods[J]. International Dairy Journal, 2008, 18(10/11): 983-993. DOI:10.1016/j.idairyj.2008.05.007.
- [23] PETERSON D G, REINECCIUS G A. Determination of the aroma impact compounds in heated sweet cream butter[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2003, 18(4): 320-324. DOI:10.1002/ffj.1228.
- [24] KILCAWLEY K N, FAULKNER H, CLARKE H J, et al. Factors influencing the flavour of bovine milk and cheese from grass based versus non-grass based milk production systems[J]. Foods, 2018, 7(3): 1-43. DOI:10.3390/foods7030037.
- [25] 穆硕, 刘鑫宇, 罗洁, 等. 原料乳体细胞数对硬干酪蛋白水解及风味与质构品质的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(15): 64-70. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180821-224.
- [26] SCHIEBERLE P, GASSENMEIER K, GUTH H, et al. Character impact odour compounds of different kinds of butter[J]. LWT-Food Science and Technology, 1993, 26(4): 347-356. DOI:10.1006/fstl.1993.1070.
- [27] 张婧. 油酸水合酶协同解脂耶氏酵母(*Yarrowia lipolytica*)转化油酸合成 γ -癸内酯[D]. 淮安: 淮阴工学院, 2019:1.
- [28] NURSTEN H E. The flavour of milk and dairy products: I. Milk of different kinds, milk powder, butter and cream[J]. International Journal of Dairy Technology, 1997, 50(2): 48-56. DOI:10.1111/j.1471-0307.1997.tb01735.x.
- [29] 马士成, 王梦琪, 刘春梅, 等. 六堡茶挥发性成分中关键香气成分分析[J]. 食品科学, 2020, 41(20): 191-197. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190920-252.
- [30] 田淑琳, 周文红, 刘小玲, 等. 基于GC-O-MS和ROAV法的马氏珍珠贝挥发性风味成分及腥味特征物质分析[J]. 大连海洋大学学报, 2019, 34(4): 573-579. DOI:10.16535/j.cnki.dlhyxb.2019.04.017.