

提高成熟温度对加速硬质干酪成熟的影响

赵征, 杨威, 徐瑶, 张东京, 赵彦星

(天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

摘要: 本文通过对 4 °C、10 °C、20 °C 条件下硬质干酪成熟 90 d 过程中干酪的成熟特性进行研究, 通过测定干酪在成熟期间可溶性氮含量、微观结构改变情况、pH 的值改变、游离脂肪酸含量的改变、风味物质种类和含量的变化、感官得分的变化分析表明: 成熟温度的提高对干酪可溶性氮含量、游离脂肪酸含量、风味物质的种类和含量的增加都有显著的促进作用, 其中 10 °C 下经 60 d 成熟和 20 °C 下经 30 d 成熟的干酪的可溶性氮含量、游离脂肪酸含量、风味物质种类已经等同于或者大于 4 °C 下经 90 d 成熟的酪所具有的; 而且提高成熟温度后, 4 °C 成熟 90 d 的样品同 10 °C 成熟 60 d 的样品以及 20 °C 成熟 30 d 的样品微观结构相差不大。虽然 20 °C 下也能在一定程度上加速硬质干酪的成熟, 但是会对风味和组织状态产生不良影响; 所以可以将硬质干酪的成熟温度提高到 10 °C。

关键词: 硬质干酪; 提高温度; 加速成熟

文章编号: 1673-9078(2013)11-2586-2590

Acceleration of Hard Cheese Ripening at Elevated Temperature

ZHAO Zheng, YANG Wei, XU Yao, ZHANG Dong-jing, ZHAO Yan-xing,

(College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjing 300457, China)

Abstract: The mature characteristics of hard cheese ripening in 90 days separately at 4 °C, 10 °C, 20 °C were studied, and the change of soluble nitrogen content, microstructure, pH, free fatty acids, volatile compounds, sensory characteristics were investigated. The results demonstrated that the contents of soluble nitrogen, free fatty acids and volatile compounds were significantly increased by increasing temperature. Compared with hard cheese ripened at 4 °C for 90 days, the hard cheese ripened at 10 °C for 60 days and 20 °C for 30 days owned the same or more soluble nitrogen, free fatty acids and volatile compounds; furthermore, tiny difference of microstructures were found among the three conditions. Although 20 °C could accelerate hard cheese ripening to some extent, bad effects were found on volatile compounds and texture of the cheese. Therefore the best suitable temperature for elevating hard cheese ripening was 10 °C.

Key words: hard cheese; elevate temperature; ripening acceleration

硬质干酪是指水分含量为 35~40% 的一大类干酪, 因为干酪的水分比较低, 所以成熟时间相对较长。由于干酪一般在低温下成熟, 所以干酪中大部分的生物化学反应和酶参与的反应都会受到不同程度的抑制, 所以导致硬质干酪的成熟期长一般比较长。因为糖代谢对干酪加速成熟的作用又比较小, 因而对硬质干酪的加速成熟主要采用各种物理化学方法加速其蛋白质与脂肪的分解, 缩短成熟时间, 同时增强干酪风味。提高成熟温度会使生化反应和酶促反应的速率大大提高, 从而使大分子物质的降解速率增加, 使干酪在较短的时间内形成应有的质地和风味, 从而达到缩短成熟时间的目的。近几年国外对提高温度对干酪的组分的研究比较少^[1], Sihufe 等将传统的 Argentinean 硬质干酪的成熟温度提高到 12 °C 和 18 °C, 通过对干

收稿日期: 2013-06-30

作者简介: 赵征 (1949-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为干酪加工技术与工程

通讯作者: 杨威 (1988-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为乳品加工技术

酪的 pH 4.6 可溶性氮、游离氨基酸和感官性质进行分析, 发现干酪在 18 °C 下成熟 2 到 3 个月后不仅表现出成熟特点, 而且对干酪的物理化学、生物化学、感官性质的改变都有积极的影响^[2]。Pachlová 等将 Dutch 干酪的成熟温度从 10 °C 提高到 16 °C 后发现在 56 d 的成熟过程中, 干酪的游离氨基酸的含量几乎提高了一倍达到了 500 mg/kg, 将干酪的成熟时间差不多缩小了一半^[3]。贺家亮等人的研究也表明经 10 °C 成熟 45 d 的半硬质干酪感官品质和 4 °C 下成熟 90 d 所具有的品质相同或者更好^[4], 张莉等人的研究发现, 将 Mozzarella 干酪的成熟温度从 4 °C 提高到 10 °C, 可将干酪的成熟期缩短 25 d 左右^[5]。由于不同的温度在加速硬质干酪干酪成熟的同时会带来干酪品质的劣变, 例如成熟温度过高会导致干酪中的苦味肽含量增加, 导致干酪的口感变苦; 而且温度过高还会引起干酪中的脂肪的大量流出和微生物的繁殖, 对成熟造成不良的影响。所以, 在本文中将硬质干酪的成熟温度分别设定为 4 °C、10 °C、20 °C 来研究温度对硬质干酪加

速成熟的作用。

1 材料与方法

1.1 材料

牛乳：生牛乳（天津塘沽奶牛场）。

发酵剂：DELVO-TEC® MT-53X（包含乳酸乳球菌乳酸亚种 *Lactococcus lactis* subsp *lactis*，乳酸乳球菌乳脂亚种 *Lactococcus lactis* subsp *cremoris*，嗜热链球菌 *Streptococcus thermophilus*）由帝斯曼(中国)有限公司提供。

凝乳酶：XLG750，由帝斯曼(中国)有限公司提供，来源于米黑根毛霉。

1.2 主要仪器和设备

TUST800g单螺旋拉伸机TUST800g，天津隆业轻工业机械公司；数显pH计EL-20，梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；微量凯氏定氮仪KDN-08A，上海光谱仪器有限公司；离心机KA-1000，上海安亭科学仪器厂；分析天平AB204-N，上海精密科学仪器有限公司；气相色谱-质谱联用仪GC-MS-4000，美国VARIAN公司；扫描电子显微镜JSM-6380，日本电子株式会社

1.3 方法

pH的测定^[6]，微观结构的电镜分析^[7]，pH4.6可溶性氮（pH 4.6-SN）含量的测定^[8]，质量分数为12%的三氯乙酸可溶性氮（12% TCA-SN）的测定^[8]，干酪挥发性风味物质的测定^[9]，干酪中游离脂肪酸含量的测定^[10]，干酪的感官评定方法^[11-12]。

邀请10名经过培训的评定者组成评定小组，分别以色泽（20分）、滋味（35分）、组织状态（35分）、气味（10分）为权衡标准，对干酪的感官进行评定，具体的感官评分如表1。

1.4 数据分析

采用SPSS19.0对实验数据进行分析。

2 结果与讨论

2.1 提高成熟温度对干酪pH的影响

通过图1研究表明：由于干酪在成熟过程中会同时发生乳酸菌分解干酪中残存的乳糖产生乳酸和干酪中的蛋白酶分解蛋白质产生肽类、 NH_4^+ 等碱性物质，而且在前期干酪中乳糖分解作用更强，故干酪的pH值会先下降^[3]。干酪成熟后期由于乳糖的消耗，新的酸性

物质产生逐渐变少，碱性物质积累，故pH值下降趋势变缓或上升。10℃温度下成熟的干酪比4℃干酪的pH低且后期下降趋势变缓，20℃成熟的干酪pH值先下降后上升，表明提高温度能加速硬质干酪的成熟。

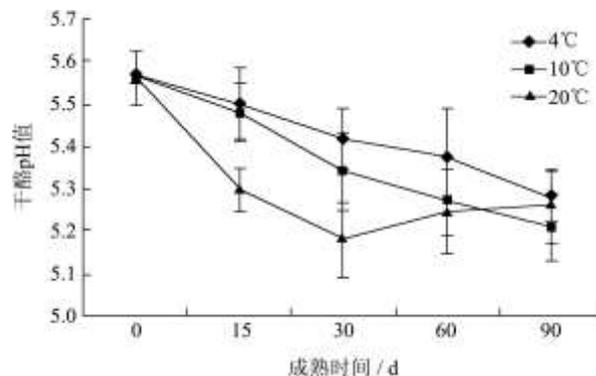


图1 成熟时间对硬质干酪pH的影响

Fig.1 Effect of ripening time on pH of hard cheese

表1 感官评分标准

Table 1 Standards of sensory evaluation

项目	特征	风味
气味 /10分	纯香味	10
	香味不明显，无异味	6~8
	有异味	0
滋味 /35分	无苦味、无酸味	35
	无苦味、微酸味	30~32
	微苦味、微酸味	25~27
组织状态 /35分	有苦味、酸味等异味	20~23
	切面质地均匀、致密、无裂缝和脆硬现象	35
	质地粗糙，过硬或过软	27~30
色泽 /20分	易碎，松散不成形	20~25
	淡黄色	20
	白色至淡黄色	10~18
	异常颜色	0

2.2 提高成熟温度对可溶性氮含量的影响

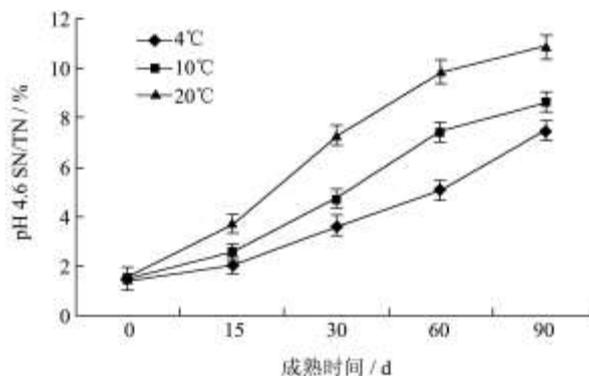


图2 成熟时间对pH4.6可溶性氮含量的影响

Fig.2 Effect of ripening time on SN content of pH 4.6

通过对图2、图3的研究表明：0 d时干酪的pH 4.6

SN/TN (%)和12% TCASN/TN (%)的含量分别为1.47和0.96, 经过90 d成熟后4 °C干酪的含量分别为7.5和2.82、10 °C干酪的含量为8.64和4.17、20 °C干酪的含量为10.87和7.16, 经分析差异显著 ($p < 0.05$)。而且10 °C经60 d成熟(7.42、2.78)和20 °C经30 d成熟(7.28、3.63)的干酪的可溶性氮的含量已经达到了4 °C经90 d成熟的水平, 这说明提高成熟温度可以显著加速硬质干酪的成熟。

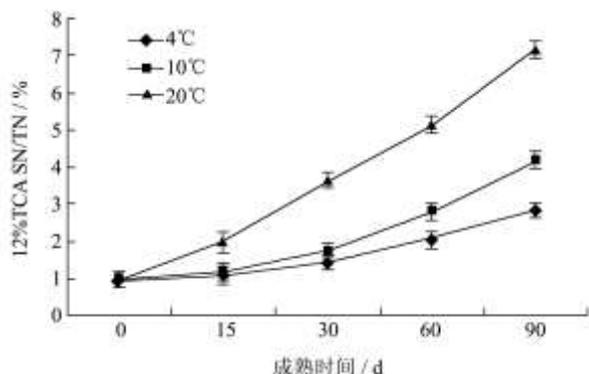


图3 成熟时间对12%TCA可溶性氮含量的影响

Fig.3 Effect of ripening time on SN content of 12% TCA

2.3 提高成熟温度对干酪微观结构的影响

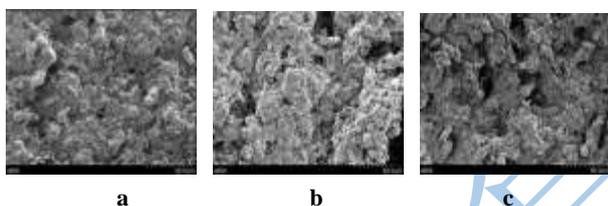


图4 成熟30 d干酪扫描电镜

Fig.4 The SEM of cheese ripened for 30 days

注: a: 4°C, b: 10°C, c: 20°C。

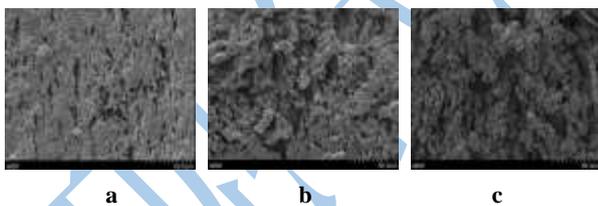


图5 成熟60 d干酪扫描电镜

Fig.5 The SEM of cheese ripened at 4°C, 10°C, 20°C for 60 days

注: a: 4°C, b: 10°C, c: 20°C。

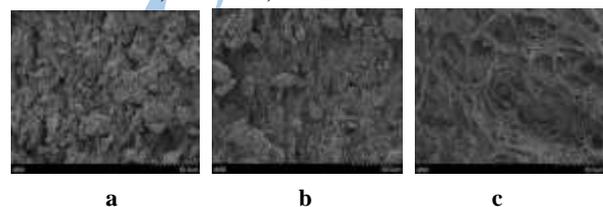


图6 成熟90 d干酪扫描电镜

Fig.6 The SEM of cheese ripened for 90 days

注: a: 4°C, b: 10°C, c: 20°C。

对图4、图5、图6研究表明: 4 °C、10 °C、20 °C温度下硬质干酪分别经30 d、60 d、90 d成熟的样品随着成熟天数的增加干酪中的孔径越来越大, 表明干酪结构更加松散, 干酪越来越成熟。而且, 在相同的成熟时间下, 成熟温度对干酪的微观结构影响显著, 成熟温度越高干酪中的孔径越大, 尤其是20 °C经90 d成熟的干酪由于成熟温度高造成成熟过程中脂肪和水分渗出, 干酪的结构更加松散、易碎。通过对比发现4°C成熟90 d的样品同10 °C成熟60 d的样品以及20 °C成熟30 d的样品微观结构相差不大, 说明提高成熟温度可以显著加速硬质干酪的成熟。

2.4 提高成熟温度对干酪游离脂肪酸含量的影响

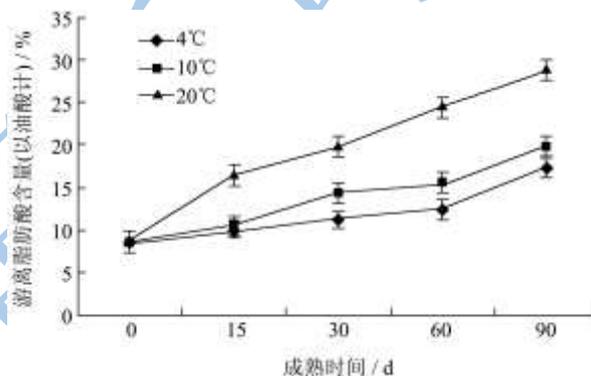


图7 成熟时间对干酪游离脂肪酸含量的影响

Fig.7 Effect of ripening time on acids content of free fatty

图7表明: 在干酪成熟过程中, 干酪中游离脂肪酸的含量(以油酸计)呈上升趋势。成熟90 d时, 4 °C成熟干酪中游离脂肪酸含量为17.23%, 10 °C成熟干酪中游离脂肪酸含量为19.79%, 20 °C成熟干酪中游离脂肪酸含量为28.83%, 差异显著 ($p < 0.05$)。而且10 °C经60 d成熟(15.5324%)和20 °C经30 d成熟(19.9319%)的游离脂肪酸含量已经基本达到或已超过了4 °C经90 d成熟的含量, 说明提高成熟温度可以加速硬质干酪的成熟。

2.5 提高成熟温度对干酪风味物质的影响

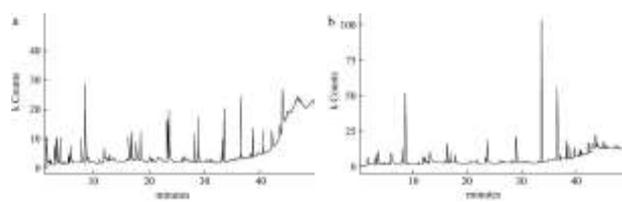


图8 挥发性风味物质总离子流图

Fig.8 Chromatomap of total ion-current of Volatile compounds

注: a: 4°C 90d, b: 10°C 60d。

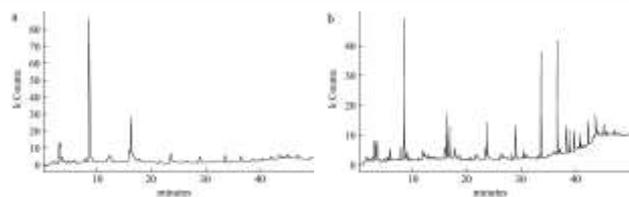


图9 挥发性风味物质总离子流图

Fig.9 Chromatogram of total ion-current of Volatile compounds

注: a: 10 °C 90 d, b: 20 °C 90 d.

分别对4 °C成熟90 d的干酪、10 °C成熟60 d的干酪、10 °C成熟90 d的干酪、20 °C成熟30 d的干酪进行GC-MS分析干酪中的风味物质,总离子流图如图8、图9所示、风味物质组成如表2所示。

由图和表可以看出10 °C成熟90 d干酪的风味物质峰强度比其他3组的强度更高、风味物质种类更多。

4 °C下成熟90 d的干酪共分离鉴定出15种挥发性化合物,10 °C下成熟60 d的干酪共分离鉴定出14种挥发性化合物,10 °C下成熟90 d的干酪共分离鉴定出19种挥发性化合物,20 °C下成熟30 d的干酪共分离鉴定出12种挥发性化合物。说明,将成熟温度由4 °C提高到10 °C能加速硬质干酪的成熟,而且对干酪的风味也有促进作用。

2.6 提高成熟温度对干酪感官品质的影响

分别对4 °C成熟90 d的干酪、10 °C成熟60 d的干酪、10 °C成熟90 d的干酪、20 °C成熟30 d的干酪进行感官评分。结果表明:4 °C下成熟90 d的干酪总分为81.44±0.44,10 °C成熟60 d的干酪总分为83.39±0.67,10 °C下成熟90 d的干酪的总分为91.81±1.47,20 °C下成熟30 d的干酪总分为78.10±1.24。4 °C下成熟90 d的干酪得分与10 °C下成熟60 d的干酪得分差异不显著,与10 °C下成熟90 d干酪得分和20 °C下成熟30 d的干酪得分结果差异显著 (p<0.05)。表明将成熟温度由4 °C提高到10 °C可以加速硬质干酪的成熟,且对感官没有不良影响。

表2 干酪风味物质组成及含量

Table 2 Constituent and content of hard cheese's volatile compounds

序号	名称	成干酪风味物质相对含量/%			
		4 °C 90 d	10 °C 60 d	10 °C 90 d	20 °C 30 d
1	2-甲基丁烷	1.40	0.16	0.58	0
2	2-丁醇	0	0	0	0.98
3	2-丁酮	0	0	0	0.46
4	2-戊酮	9.77	8.79	10.79	8.90
5	正戊醇	0	11.77	0	0
6	2-羟基丙酸甲酯	0	0	0	1.90
7	2-甲基-2-丁烯	0	0	0.94	0.56
8	环庚三烯	0.80	2.50	0.63	0.92
9	2-己酮	0	0	1.47	0.93
10	丙位辛内酯	0.50	0.12	0.10	0
11	反-2-甲基环戊醇	1.28	4.86	1.51	0
12	丁酸	0	0	1.29	0
13	3-甲基-1-己烯	13.29	11.03	3.20	0
14	4-甲基-1-戊醇	0	0	0	1.32
15	2-庚酮	47.17	37.33	51.88	59.41
16	二甲基三硫	0.83	0	0	0
17	2-辛酮	0	0	0	1.74
18	2-苯基-1-丙烯	0.49	0.12	0.16	0
19	正己酸乙酯	0	0	1.87	0
20	己酸	0	0	8.14	0
21	8-烯-2-壬酮	2.39	0	2.16	4.78
22	2-壬酮	13.85	9.68	9.81	18.10
23	顺-3-壬烯-1-醇	4.80	9.87	3.78	0
24	辛酸乙酯	0	1.84	0	0
25	十二醛	2.08	0.68	1.29	0
26	2,6-二叔丁基对甲酚	0.96	1.25	0.25	0
27	对叔戊基苯酚	0.39	0	0.15	0

表3 成熟时间对干酪感官品质的影响

Table 3 Effect of ripening time to sensory characteristics

样品	色泽(20分)	滋味(35分)	组织状态(35分)	气味(10分)	总和
4 °C(90 d)	16.47±0.42 ^a	26.56±0.36 ^a	29.53±0.44 ^a	8.88±0.25 ^a	81.44±0.44 ^a
10 °C(60 d)	16.93±0.33 ^a	27.10±0.40 ^a	31.09±0.42 ^a	8.77±0.26 ^{ac}	83.39±0.67 ^a
10 °C(90 d)	17.12±0.42 ^b	31.48±0.57 ^b	33.20±0.45 ^b	9.18±0.37 ^b	91.81±1.47 ^b
20 °C(30 d)	14.25±0.41 ^c	30.08±0.41 ^c	25.19±0.73 ^c	8.58±0.24 ^c	78.10±1.24 ^c

注:不同之母(a~c)在同一列中代表差异显著(P<0.05)

3 结论

通过对4 °C、10 °C、20 °C条件下硬质干酪成熟90 d

过程中硬质干酪的可溶性氮含量、微观结构、pH、游离脂肪酸含量、风味物质的变化以及感官得分的分析表明:将成熟温度由4 °C提高到10 °C对硬质干酪的成

熟有显著的加速作用,而且对硬质干酪的风味和感官品质均有促进作用。将成熟温度提高到20℃虽在一定程度上可以加速硬质干酪的成熟,但是会导致干酪的品质下降,而且风味也有缺陷;所以,选择将硬质干酪的成熟温度选择为10℃。

参考文献

- [1] Ong L, Shah N P. Probiotic Cheddar cheese: Influence of ripening temperatures on survival of probiotic microorganisms, cheese composition and organic acid profiles [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2009, 42(7): 1260-1268
- [2] Sihufe G A, Zorrilla S E, Perotti M C, et al. Acceleration of cheese ripening at elevated temperature. An estimation of the optimal ripening time of a traditional Argentinean hard cheese [J]. *Food Chemistry*, 2010, 119(1): 101-107
- [3] Pachlová V, Buňka F, Flasarová R, et al. The effect of elevated temperature on ripening of Dutch type cheese [J]. *Food Chemistry*, 2012, 132(4): 1846-1854
- [4] 贺家亮,李开雄,陈树兴,等.成熟温度和时间对半硬质干酪成熟特性影响研究[J].*食品科学*,2010,31(3):123-125
HE Jia-liang, LI Kai-xiong, CHEN Shu-xing, et al. Effects of Ripening Temperature and Time on the Quality Characteristics of Semi-hard Cheese [J]. *Food Science*, 2010, 31(3):123-125
- [5] 张莉,张雪,赵玉娟,等.成熟温度对 Mozzarella 干酪蛋白水解和质构的影响[J].*中国乳品工业*,2011,10:19-22
ZHANG Li, ZHANG Xue, ZHAO Yu-juan, et al. Effect of ripening temperature on proteolysis and texture of Mozzarella cheese [J]. *China Dairy Industry*, 2011, 10: 19-22
- [6] Juan B, Ferragut V, Guamis B, et al. The effect of high-pressure treatment at 300MPa on ripening of ewes' milk cheese [J]. *International Dairy Journal*, 2008, 18(2): 129-138
- [7] Serrano J, Velazquez G, Lopetcharat K, et al. Effect of at pressure treatments on microstructure, texture, and sensory properties of stirred-curd Cheddar shreds [J]. *Journal of dairy science*, 2004, 87(10): 3172-3182
- [8] Agboola S O, Radovanovic-Tesic M. Influence of Australian native herbs on the maturation of vacuum-packed cheese [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2002, 35(7): 575-583
- [9] Milosavljević N P, Blagojević P D, Savić D S, et al. Application of HS-SPME - GC-MS-derived variables for monitoring ripening-induced changes in cheese volatile compounds [J]. *Dairy Science & Technology*, 2012, 92(4): 321-333
- [10] 党亚丽,张富新,田园,等.海藻酸钠固定化乳酸菌促熟干酪效果的研究[J].*食品科学*,2006,27(9):159-163
DANG Ya-li, ZHANG Fu-xin, TIAN Yuan, et al. Study on Lactic Acid Bacteria Cell Immobilization with Sodium Alginate and Its Effect on Accelerating Ripening of Cheese [J]. *Food Science*, 2006, 27(9): 159-163
- [11] Akın N, Aydemir S, Koçak C, et al. Changes of free fatty acid contents and sensory properties of white pickled cheese during ripening [J]. *Food Chemistry*, 2003, 80(1): 77-83
- [12] 赵丽丽.嗜酸乳杆菌功能性低脂干酪加工工艺及成熟特性的研究[D].河南科技学院,2010
ZHAO Li-li. Preparation and ripening characterization of functional low-fat cheese with *Lactobacillus acidophilus* [D]. Henan Institute of Science and Technology, 2010
- [13] 王芳芳,罗欣,刘希山.成熟温度和时间对 Cheddar 干酪成熟特性的影响研究[J].*食品与发酵工业*,2005,31(9):96-99.
WANG Fang-fang, LUO Xin, LIU Xi-shan. Effects of Ripening Temperature and Time on the Quality Characteristics of Cheddar Cheese [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2005, 31(9): 96-99