

Camembert干酪成熟特性及其贮藏品质变化规律

万俊¹, 张孝芹¹, 王梓源², 艾民珉², 谢哲权^{3*}

(1. 广东农工商职业技术学院热带农林学院, 广东广州 510507) (2. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510642) (3. 汕头市农产品质量安全中心, 广东汕头 515000)

摘要: 该研究旨在探讨 Camembert 干酪在贮藏期间的品质特性变化, 以确定最佳成熟时间。研究对象为 Camembert 干酪, 贮藏条件设定为 12 °C、相对湿度 95%, 并在不同成熟阶段 (0、5、10、15、20 及 25 d) 对其理化特性、风味变化及质构特性进行了测定。结果显示, 随着成熟时间的延长, 干酪的水分含量、pH 值及游离氨基酸含量显著增加 ($P<0.05$), 并在 20 d 后趋于稳定, 此时水分含量为 61.34%, pH 值为 6.68, 游离氨基酸含量为 0.24%。同时, 蛋白质含量逐渐下降, 而可溶性氮/总氮值显著增加 ($P<0.05$), 其中 pH 值 4.60 氮/总氮的值和增长速率更为显著, 从 0 d 的 0.06% 增加至 25 d 的 0.49%。通过 GC-MS 分析发现, 虽然干酪中脂肪酸种类无显著差异, 但长链脂肪酸 (如棕榈酸和油酸) 的相对含量较高, 占据主导地位, 而短链脂肪酸己酸的含量则从 1.33% 减少至 0.98%。此外, 在干酪贮藏至第 20 天时, 其质构特性最佳, 硬度稳定为 3 230.17 g, 弹性最大为 0.83。因此, Camembert 干酪的最佳成熟时间为 20 d, 此时其理化特性、风味变化及质构特性均达到最佳水平。研究结果可为 Camembert 干酪的贮藏品质控制提供理论支持。

关键词: Camembert 干酪; 贮藏品质; 理化特性; 质构特性; 酪蛋白降解

文章编号: 1673-9078(2024)12-134-142

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.12.1369

Study on the Ripening Characteristics and Storage Quality Changes of Camembert Cheese

WAN Jun¹, ZHANG Xiaoqin¹, WANG Ziyuan², AI Minmin², XIE Zhequan^{3*}

(1. Tropical Agriculture and Forestry College, Guangdong Agricultural and Industrial Vocational Technical College, Guangzhou 510507, China) (2. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China) (3. Shantou Agricultural Products Quality and Safety Centre, Shantou 515000, China)

Abstract: The changes in the quality characteristics of Camembert cheese during storage were investigated to determine its optimal maturity time. Camembert cheese was selected as the research subject, and the storage conditions were set to 12 °C and 95% relative humidity. The physicochemical properties, flavor changes, and textural characteristics at different ripening stages (0, 5, 10, 15, 20, and 25 d) were measured. The results revealed that the moisture content, pH value, and free amino acid content of the cheese significantly increased with the increase in fermentation time ($P<0.05$). These changes

引文格式:

万俊,张孝芹,王梓源,等.Camembert干酪成熟特性及其贮藏品质变化规律[J].现代食品科技,2024,40(12):134-142.

WAN Jun, ZHANG Xiaoqin, WANG Ziyuan, et al. Study on the ripening characteristics and storage quality changes of camembert cheese [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(12): 134-142.

收稿日期: 2024-05-12

基金项目: 广东省农村科技特派员科技助力百县千镇万村高质量发展项目 (KTP20240013); 广东省基础与应用基础研究基金省市联合基金项目 (2023A1515110947); 广州市基础研究计划与应用基础研究基金项目 (SL2022A04J01101)

作者简介: 万俊 (1984-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向: 农产品加工与质量安全控制, E-mail: jwan@gdaib.edu.cn

通讯作者: 谢哲权 (1986-), 男, 高级工程师, 研究方向: 农业装备研究和农业装备推广应用, E-mail: stncpaqx@126.com

stabilized after 20 days, with the moisture content at 61.34%, pH value at 6.68, and free amino acid content at 0.24%. Simultaneously, the protein content gradually decreased, while the soluble nitrogen/total nitrogen ratio significantly increased ($P < 0.05$). The pH value 4.6 soluble nitrogen/total nitrogen ratio and its increasing rate from 0.06% on 0 d to 0.49% on 25 d were particularly notable. GC-MS analysis revealed that despite no significant differences in the types of fatty acids, the relative content of long-chain fatty acids (such as palmitic acid and oleic acid) was higher and more dominant. In contrast, the content of caproic acid, a short-chain fatty acid, decreased from 1.33% to 0.98%. Furthermore, it was observed that the textural characteristics of Camembert cheese was optimal on the 20th day of storage, with its hardness stabilizing at 3230.17 g and springiness reaching a maximum of 0.83. Therefore, the optimal ripening time for Camembert cheese was determined to be 20 days, at which its physicochemical properties, flavor changes, and textural characteristics reached optimal levels. The findings of this study may provide theoretical support for storage quality control of Camembert cheese.

Key words: Camembert cheese; storage quality; physicochemical properties; textural characteristics; casein degradation

奶酪是一种流行发酵食品，起源于约 8 000 年前的西亚各国，具有悠久的生产和消费历史^[1]。常见的奶酪制作方法包括加入乳酸菌作为起始培养物，同时加入凝乳酶使牛奶凝固，并去除酪蛋白聚合体中的乳清，最后进行熟化处理^[1]。目前已经开发的奶酪品种超过 1 000 种，按照含水量的差异可划分为硬质、半硬质和软质，按照成熟方式划分可分为细菌或霉菌成熟奶酪、水洗奶酪和新鲜奶酪^[2]。

Camembert 奶酪，一种源自法国的传统半软质霉菌发酵奶酪，以其较短的成熟周期、丰富的营养价值以及广泛的受众市场而著称^[3]。同时，不同国家和地区生产出来的 Camembert 奶酪因为原料乳的选择和处理、发酵剂使用差异以及成熟条件的不同而存在感官和质地差异^[4]。由于干酪的成熟是一个十分复杂、动态的生物化学过程，温度、湿度、pH 值、水分含量及盐含量都会影响到干酪的产量、理化性质和脂肪酸谱。干酪的独特风味、质感和组织结构是在微生物发酵和酶促反应的共同作用下形成的。这一过程中，蛋白质经过酶的催化作用而降解，释放出氨基酸和其他小肽；脂肪分子在脂肪酶的作用下发生水解，产生游离脂肪酸；乳糖通过乳糖酶的作用转化为乳酸，降低奶酪的 pH 值，同时促进钙和磷的溶解和重新分布，这些生化反应共同作用于奶酪的成熟过程，赋予其特有的感官特性。Batty 等^[4]采用不同的发酵成熟工艺制作了五种类别的 Camembert 干酪，发现成品的成分、pH 值变化、质地、颜色和货架期均存在显著差异。Bae 等^[5]研究了精制盐、烤精制盐、晒干盐和喜马拉雅岩盐腌制的 Camembert 干酪成熟后的理化、流变学和感官特性，发现盐的种类对干酪成熟后的 pH 值、活细胞

计数、有机酸、质地、蛋白水解效果、挥发性化合物和感官特性等方面均有影响。因此，监控干酪成熟过程中各项理化指标的变化，分析干酪成熟特性，对生产质量稳定的 Camembert 干酪具有重要意义。

研究以生牛乳为原料，采用白地霉菌和青霉素白霉菌孢子浓度 1:1 混合表面涂布的方式添加后熟菌种，在 12 ℃、95% 湿度条件下发酵成熟 25 d。研究过程中，每 5 d 测定一次 Camembert 干酪的理化特性、风味组成及质构特性 (TPA)，以分析其在成熟过程中的变化规律。通过这些测定结果，系统评价 Camembert 干酪的成熟特性及其贮藏品质变化。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

牛乳，华南农业大学实验农场；白地霉菌和青霉素白霉菌，丹尼斯克 (DANISCO) 中国有限公司；凝乳酶 (2 080~2 305 IMCU/g) 和干酪发酵剂，丹尼斯克 (DANISCO) 中国有限公司；浓硫酸、氯化钙、乙酸钠、冰醋酸、碘化钾、百里酚酞、活性炭等，广州化学试剂厂；三氯乙酸、硼酸，天津化学试剂厂；硝酸银、铬酸钾等，广东省化学试剂工程技术研究开发中心；无水乙醇、重铬酸钾、酚酞、磷钨酸，成都联合化工研究所。所有试剂均为国产分析纯。

PHS-3C 精密 pH 计，上海雷磁仪器厂；UV-1800 紫外分光光度计，日本岛津有限公司；TA-XT Plus 质构分析仪，英国 Stable Micro Systems 公司；FT20A 干酪槽，英国 ARMFIELD 公司；Trace DSQ II GC/MS 气相色谱-质谱联用仪，美国 Thermo fisher 公司。

1.2 方法

1.2.1 Camembert干酪制备工艺

原料牛乳经过标准化处理后,在75℃下杀菌15 s,然后冷却至32℃。加入3% (m/m) 乳酸菌发酵剂,继续在32℃下发酵。随后加入0.06% (m/m) 氯化钙和0.02% (m/m) 凝乳酶,进行切割。搅拌并逐渐升温至40℃,使凝乳颗粒分散并排出部分乳清,直至pH值约6.00。继续保温15~30 min,乳清酸度达到0.12%后,排除全部乳清,此时pH值约5.40~5.60。之后,在0.25~0.30 MPa压力下压榨30 min,再用2% (m/m) NaCl进行盐渍。最后加入1% (m/m) 后熟菌种,在12~14℃和95%相对湿度条件下贮藏25 d^[6]。

1.2.2 干酪水分含量的测定

参考GB 5009.3-2016食品安全国家标准食品中水分的测定。称取2 g Camembert干酪,放入101~105℃的干燥箱中,持续干燥2 h以上。待干燥完成后,将干酪冷却30 min,并精确称量。此步骤需多次重复,直至连续两次的质量变化不超过2 mg。水分含量为干燥前后的质量之比。

1.2.3 干酪蛋白质含量的测定

参考GB 5009.5-2016食品安全国家标准食品中蛋白质的测定。称量0.10~0.50 g样品至消化管,加入20 mL浓硫酸、0.40 g CuSO₄·7H₂O、7 g K₂SO₄,加热至420℃保持1 h,冷却后采用全自动定氮仪蒸馏,并使用20 g/L硼酸溶液20 mL吸收溶出的氮,持续蒸馏5 min后,加入混合指示剂至硼酸溶液,向硼酸溶液中加入混合指示剂并用标准盐酸溶液进行滴定。最终,根据滴定结果和公式(1)计算Camembert干酪的蛋白质含量:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 0.014}{m \times V_3 / 100} \times F \times 100 \quad (1)$$

式中:

X ——每100 g样品中的蛋白质含量, g/100 g;

V_1 和 V_2 ——分别是首次和第二次滴定消耗的盐酸体积, mL;

V_3 ——消化液的吸取体积, mL;

m ——样品质量, g;

0.014——氮元素的毫克当量值;

F 值——6.38,是氮元素到蛋白质的转换系数。

1.2.4 干酪pH值的测定

在干酪的边缘部位选取直径约20 mm的圆形样

品,并在干酪中心区域选取直径约40 mm的圆形样品进行检测。准确称取10 g Camembert干酪,加入10 mL煮沸并冷却的蒸馏水,研磨后进行粉碎,并搅拌均匀,随后测定溶液的pH值。边缘样品的pH值用于代表干酪的外部pH值,中心样品pH值为干酪内部pH值。

1.2.5 干酪中可溶性氮含量的测定

1.2.5.1 pH值4.60条件下可溶性氮含量的测定

采用Timlin等^[6]所描述的方法,对pH值4.60条件下的可溶性氮含量进行测定。精确称取0.75 g充分混合的干酪样品,置于含有25 mL pH值4.60乙酸-乙酸钠缓冲溶液的容器中,进行彻底研磨。随后,加入25 mL pH值4.60缓冲溶液,对样品进行彻底洗涤,收集得到干酪混合液,并以4 000 r/min的速度离心20 min。收集上清液,并依据GB 5009.5-2016食品安全国家标准食品中蛋白质的测定中规定的方法,测定其中的可溶性蛋白含量。

1.2.5.2 12% (m/V) 三氯乙酸(TCA)中可溶性氮含量的测定

依据Karaca等^[7]的研究,对12% (m/V) TCA条件下的可溶性氮含量进行测定。取1.50 g干酪,加入25 mL 12% (m/V) TCA溶液,充分研磨。再次加入25 mL 12% (m/V) TCA溶液,对样品充分洗涤,收集混合液,在4 000 r/min离心20 min。收集上清液,并按照GB 5009.5-2016标准方法,测定其中的可溶性蛋白含量。

1.2.5.3 5% (m/V) 磷钨酸中可溶性氮含量的测定

参照Karaca等^[7]的方法,方法步骤参照1.2.5.1进行获得上清液。取60 mL上清液,加入3 g磷钨酸,300 r/min震荡15 min后静置沉淀1 h,通过过滤获取滤液。最后,依据GB 5009.5-2016食品安全国家标准食品中蛋白质的测定中规定的方法,测定滤液中的可溶性蛋白含量。

1.2.6 干酪中游离氨基酸的测定

依照SB/T 10229-94标准,测定干酪中的游离氨基酸。游离氨基酸含量(X)的计算如公式(2)所示:

$$X = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 0.014}{W} \times 100 \quad (2)$$

式中:

X ——游离氨基酸含量, %;

N ——NaOH浓度, mol/L;

V_1 ——第一次消耗NaOH滴定液的体积, mL;

V_2 —第二次消耗 NaOH 滴定液的体积, mL;

W —干酪的质量, g;

0.014—氮元素的毫克当量。

1.2.7 干酪游离脂肪酸组分的测定

1.2.7.1 干酪脂肪酸甲酯的制备

取 3 g Camembert 干酪放入容器中, 加入 30 mL 60 °C 温水使其溶解。随后, 加入 3.75 mL 氨水, 并在 60 °C 水浴中加热 5 min。再加入 30 mL 乙醇, 混合均匀后冷却至室温。此时, 加入 75 mL 乙醚和 75 mL 石油醚, 振摇 0.50 min 后静置 30 min, 待其分层。取上层清液进行干燥处理。接下来, 将 60 mg 油脂溶于 4 mL 异辛烷中。加入 200 μ L KOH-乙醇溶液后, 剧烈振摇, 再加入 1 g NaHSO₄。待盐溶液沉淀后, 取上层清液, 进行 GC-MS 分析。

1.2.7.2 GC-MS 条件

使用 TR-5MS 弹性毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m), 初始温度设定为 40 °C, 保持 1 min 后, 以 10 °C/min 的速率升温至 150 °C, 保持 2 min, 然后以 10 °C/min 的速率升温至 220 °C, 再以 5 °C/min 的速率升温至 280 °C, 保持 2 min。进样体积为 1 μ L, 进样口温度为 250 °C; 载气 (He) 流量为 1 mL/min, 分流比为 30:1。

1.2.7.3 MS 条件

在 260 °C 的离子源温度下, 质谱分析的电子能量设定为 70 eV。质量扫描范围设置在 m/z 35~550 u 之间。

1.2.8 干酪质构特性的测定

取直径约 10 mm, 高度约 15 mm 的干酪样品反置后对其质构特性进行测定。模式为全质构分析模式, 探头为 P/36R, 测前速率为 2 mm/s, 测中速率为 1 mm/s, 测后速率为 5 mm/s, 压缩比为 50%, 触发力为 5 g。

1.3 数据处理

所有实验均重复三次以上, 结果以平均值计。使用 IBM SPSS Statistics 27 进行单因素方差分析, 用 Origin 2021 绘图。

2 结果与讨论

2.1 Camembert 干酪成熟时的水分含量变化

在 Camembert 干酪成熟过程中, 其水分含量增加明显 ($P < 0.05$; 如图 1 所示)。在菌种涂布后, 干酪被高密度聚乙烯袋密封, 以防止与外界

水分交换。在初始阶段, 由于涂抹菌液的渗透效应, 从第 0 天的 58.75% 明显增加至第 10 天的 61.24% ($P < 0.05$)。在第 10 天之后, 干酪表面生成的霉菌菌丝形成保护膜, 有效延缓水分蒸发。因此, 在第 10 天至第 15 天, 干酪的水分含量减少, 表明干酪成熟速度加快, 更多的水分参与干酪内部生化反应。当干酪进入成熟的后期阶段, 蛋白质分解导致网络结构破坏, 释放游离水分。同时, 由于霉菌丝外壳的保护作用, 水分含量在第 25 天增加至 61.89%。

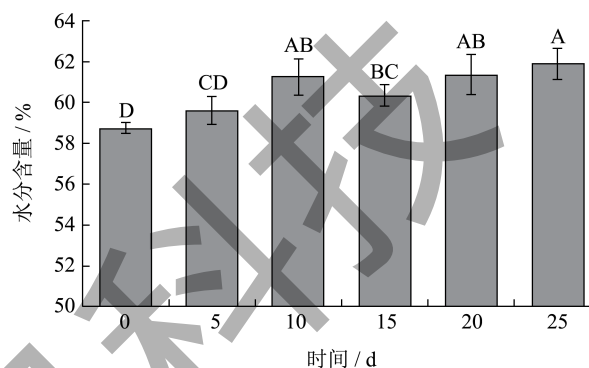


图 1 干酪贮藏时的水分含量变化

Fig.1 Changes in moisture content during ripening of Camembert cheese

注: 不同字母标识表示存在统计学显著差异 ($P < 0.05$)。下同。

2.2 Camembert 干酪的蛋白质含量

蛋白质降解是干酪成熟过程中的关键环节, 涉及多种酶对酪蛋白和其他主要蛋白质的分解, 形成多肽、短肽和游离氨基酸等^[8]。由图 2 可知, Camembert 干酪在成熟阶段的粗蛋白含量明显降低 ($P < 0.05$), 在第 20 天时其含量减少至最低水平, 为 17.67 g/100 g。随着粗蛋白的逐渐分解, 肽和氨基酸等逐渐转化为干酪特有的风味物质。

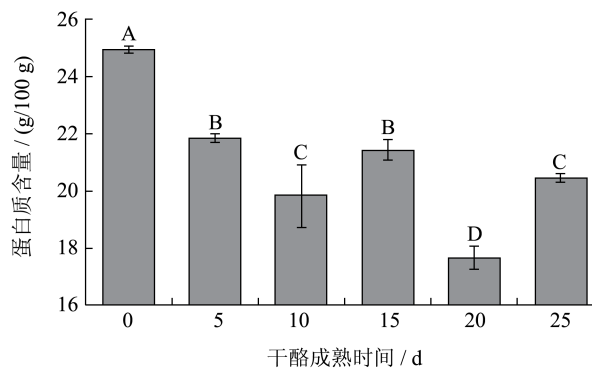


图 2 干酪成熟过程中蛋白质含量的变化

Fig.2 Changes in protein content during ripening of Camembert cheese

2.3 Camembert干酪的pH值

由图3可知,在Camembert干酪成熟过程中,无论是内部还是外部的pH值均显著增加($P<0.05$)。内部的pH值从最初的5.41(第0天)显著上升至7.54(第25天),而外部的pH值则从5.42显著上升至7.65。外部pH值始终高于内部的pH值。干酪的pH值变化主要是由于糖酵解、蛋白质水解和脂肪分解所致^[9]。在干酪成熟初期,霉菌在干酪表面的乳糖和脂肪代谢,导致干酪表面大量 H^+ 离子生成。这些 H^+ 离子向内部扩散,导致早期内部pH值短暂下降^[8]。随着成熟度的提高,pH值因霉菌繁殖、酶作用和脱羧过程的增强而显著上升,主要是由于蛋白质水解过程中 NH_4^+ 的生成更为突出。干酪的表皮乳酸会被霉菌以及酵母菌进行代谢,从而转化为 CO_2 和 H_2O ,这也会使得干酪的表皮pH值有所提升^[10]。干酪的制作过程中,由于其表层与内层pH值的差距,乳酸因此向外扩散。此外, NH_4^+ 也被吸收进干酪的内部,从而引起干酪的pH值持续增高。然后,干酪进入后期,其外层的构造可能妨碍脂肪酸从内到外的传播,但是,干酪的表层依然保持着某种程度的活跃度,这就造成了干酪内部游离脂肪酸与 NH_4^+ 的差距,从而引发了干酪的内外pH值的不均衡。

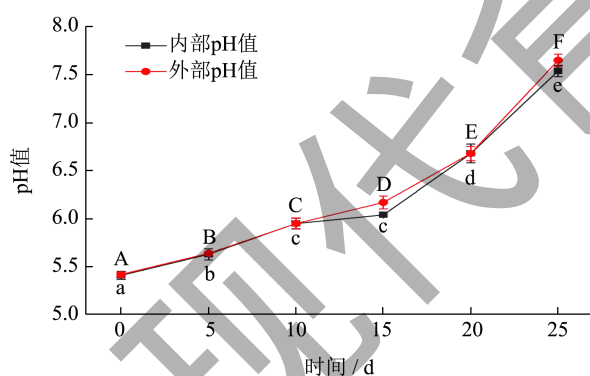


图3 干酪成熟过程中pH值的变化
Fig.3 Changes in pH value during ripening of Camembert cheese

2.4 Camembert干酪的可溶性氮含量

pH值4.60可溶性氮与总氮的比值被广泛接受为评定蛋白水解水平的核心指标。该比率精确反映干酪在成熟过程中蛋白质的水解程度,并被用作判定干酪成熟度的直观指标^[11]。利用12%(m/V)TCA中可溶性氮与总氮之间的比率,揭示蛋白质水

解的深度。TCA作为蛋白质沉淀剂,在干酪成熟阶段用于分离氮的不同形式,主要是小分子肽和游离氨基酸^[12],这是凝乳酶与发酵剂内肽酶协同工作的结果^[13,14],是评价干酪风味强度的重要因素。磷钨酸作为选择性极强的蛋白质沉淀剂,5%(m/V)的磷钨酸可以使氨基二羧酸外的所有游离氨基酸溶解。当肽的分子量超过600 Dalton时,它们将被沉淀,而分子量小于600 Dalton的肽和氨基酸则是评价奶酪香气质量的重要参考^[6]。因此,5%(m/V)磷钨酸可溶性氮与总氮的比率是评定成熟干酪中游离氨基酸含量的有效指标。

由图4可以看出,0 d时,pH值4.60可溶性氮/总氮、12%(m/V)TCA可溶性氮/总氮和5%(m/V)磷钨酸氮/总氮分别为0.06%、0.01%及0.01%,而在25 d时,其含量均显著上升至0.49%、0.20%及0.14%($P<0.05$),其中pH值4.60可溶性氮/总氮含量和增速均高于12%(m/V)TCA可溶性氮/总氮和5%(m/V)磷钨酸氮/总氮。在10 d之前,pH值4.60可溶性氮/总氮增长率也显著快于后两者,至15 d后,12%(m/V)TCA可溶性氮/总氮、5%(m/V)磷钨酸氮/总氮显著增加($P<0.05$)。当干酪初始成熟时期,其蛋白分解依赖剩余凝乳酶的催化作用。凝乳酶具有将蛋白质水解为多肽,但可溶性氮较少,小分子肽更少,可由pH值4.60可溶性氮反映。随后熟菌种的增殖,干酪的pH值增加,蛋白酶活增强,加快了蛋白分解的速度。低分子肽生成可由12%(m/V)的TCA对其进行分离和测试^[9]。在成熟后期,主要的生化反应是大肽水解为小肽,并转化为氨基酸和风味物质^[13,15,16],因此5%磷钨酸可溶性氮含量显著上升($P<0.05$)。

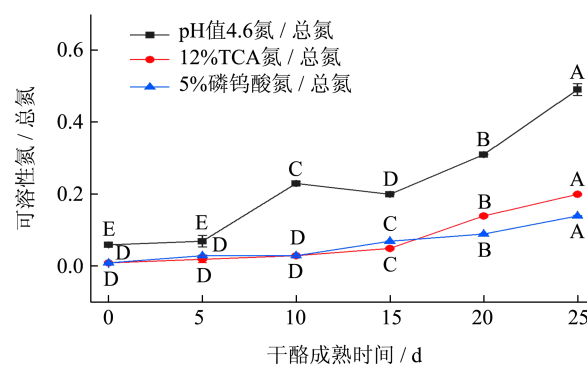


图4 干酪成熟过程中可溶性氮/总氮的变化
Fig.4 Changes in soluble/total nitrogen during ripening of Camembert cheese

2.5 Camembert干酪的游离氨基酸含量

游离氨基酸作为蛋白质降解的最终产物，在干酪成熟阶段增加明显 ($P < 0.05$)。如图 5 所示，游离氨基酸的浓度从起初的 0.05% 增加至第 25 天时的 0.25%。在干酪成熟的过程中，蛋白质的降解是形成干酪风味的关键步骤，包括蛋白质和多肽的水解，以及随后游离氨基酸向风味化合物的转化，对干酪风味的形成起着决定性作用^[17]。研究表明，酪蛋白的水解首先由凝乳酶催化，将大分子蛋白质分解为小分子肽类，然后这些肽类在微生物蛋白酶和肽酶的作用下进一步水解为游离氨基酸^[18]。干酪风味化合物的前体物质之一是小分子寡肽，虽然它并不会直接影响到干酪的风味，但是由于其具备转化为游离氨基酸的能力，依然是 Camembert 干酪风味的重要组成部分。牛奶蛋白在降解过程中产生的小肽与氨基酸的平衡对干酪风味特性的形成具有显著影响。第 0、5、10、15 天的游离氨基酸含量显著低于第 20、25 天的含量 ($P < 0.05$)，第 20 天之后干酪的成熟趋于稳定，游离氨基酸含量达到 0.24%，随着发酵时间的增加其含量上升不显著 ($P > 0.05$)。

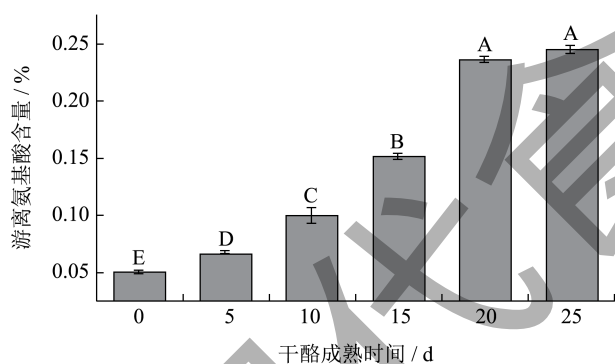


图 5 干酪成熟过程中游离氨基酸含量变化

Fig.5 Changes in free amino acid content during ripening of Camembert cheese

2.6 Camembert干酪的游离脂肪酸 (FFA) 组分

在干酪制作过程中，酯酶催化脂质分解为脂肪酸和甘油。脂肪酸经过更深入的代谢过程，转变为各种风味成分，包括游离脂肪酸、内酯以及多种酸性和醇化合物，赋予干酪独特的风味^[19]。Camembert 干酪是一款具有相对较高酯酶活性的霉菌成熟酪，因此，在其成熟过程中对脂肪的降解更为彻底^[20]。采用 GC-MS 技术对 0 d 与 25 d 成熟的

Camembert 干酪中游离脂肪酸进行了深入的研究和分析，其总离子图见图 6、7，不同成熟时间的游离脂肪酸组成和含量结果见表 1。

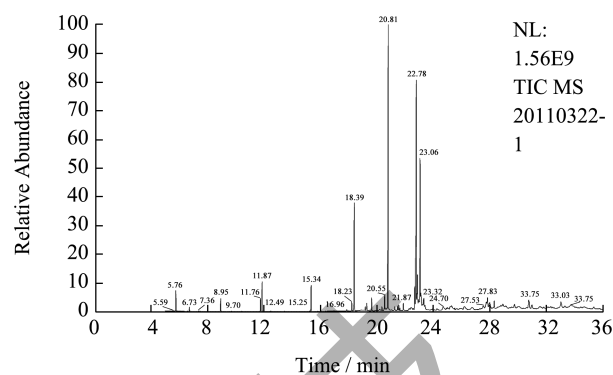


图 6 成熟 0 d 的 Camembert 干酪 FFA 总离子流图

Fig.6 Total ion flow diagram of FFA of Camembert cheese at 0 d of ripening

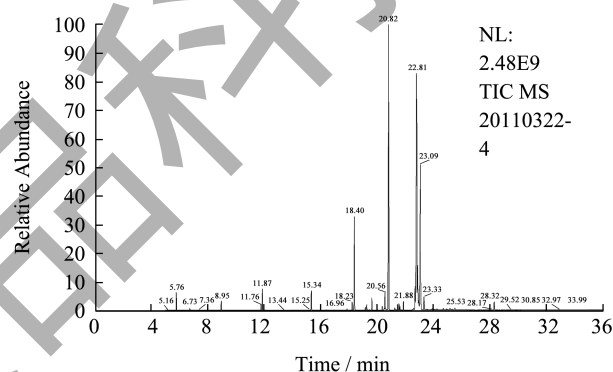


图 7 成熟 25 d 的 Camembert 干酪 FFA 总离子流图

Fig.7 Total ion flow diagram of FFA of Camembert cheese at 25 d of ripening

由表 1 可知，未成熟的 Camembert 干酪检测到游离脂肪酸 11 种，其中饱和脂肪酸 7 种，不饱和脂肪酸 4 种。月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、亚油酸、油酸和硬脂酸共同构成干酪中约 80% 的游离脂肪酸。同时，碳原子不足 10 个的短链脂肪酸和碳原子超过 20 个的长链脂肪酸含量均比较低，且大部分属于偶数碳链结构。对比图 6 与图 7 发现 Camembert 干酪在成熟第 25 天时，游离脂肪酸类型无明显变化，但其含量变化显著。从表 1 中 FFA 含量可知，短链脂肪酸，例如己酸和辛酸，其含量逐渐减少；癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸和肉豆蔻烯酸含量下降；棕榈烯酸、棕榈酸、亚油酸、油酸和硬脂酸等长链脂肪酸的含量上升。Camembert 干酪中的游离脂肪酸主要由月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、亚油酸、油酸和硬脂酸组成。

表 1 成熟0和25 d的Camembert干酪主要FFA及相对含量 (%)

Table 1 Major FFAs and relative content (%) of Camembert cheese at 0 d and 25 d ripeness

保留时间/min	中文名	英文名	CAS号	0 d时的 FFA 相对含量/%	25 d时 FFA 的相对含量/%
5.76	己酸甲酯	Methyl Hexoate	106-70-7	1.33	0.98
8.95	辛酸甲酯	Methyl Octylate	111-11-5	0.86	0.55
11.87	癸酸甲酯	Methyl Decanoate	110-42-9	1.99	1.32
15.34	月桂酸甲酯	Methyl Laurate	111-82-0	2.42	1.70
18.23	肉豆蔻烯酸甲酯	Methyl Myristoleate	5129-00-0	0.77	0.62
18.39	肉豆蔻酸甲酯	Methyl Myristate	124-10-7	9.22	7.57
20.55	棕榈烯酸甲酯	Methyl Palmitoleate	1120-25-8	1.68	1.87
20.81	棕榈酸甲酯	Methyl Palmitate	112-39-0	27.93	29.57
22.69	亚油酸甲酯	Methyl Linoleate	112-63-0	2.37	2.36
22.78	油酸甲酯	Methyl Oleate	112-62-9	32.34	35.69
23.06	硬脂酸甲酯	Methyl Stearate	112-61-8	15.80	16.02

随着 Camembert 的成熟,其内部的棕榈烯酸、棕榈酸、亚油酸、油酸和硬脂酸的浓度上升。由于脂肪酶的大量生成和高活性,干酪中脂肪被解,产生更多游离脂肪酸,而生成的脂肪酸被代谢分解生成小分子风味成分,表现为脂肪酸损失。短链脂肪酸的生成对于塑造干酪强烈和独特口感更为有益。Camembert 干酪的腊味、霉味和水果风味受到辛酸浓度的影响,当辛酸含量减少时,意味着干酪已经进入成熟后期,其独特的风味已经形成。

干酪中的棕榈酸、亚油酸和油酸等含量持续增加,特别是人体所需的亚油酸含量上升,提高了干酪的营养价值。Tatiana 等^[21]研究了成熟过程对 Camembert 奶酪脂肪酸谱变化的影响,发现在奶酪成熟过程中油酸(C4:0)、己酸(C6:0)和辛酸(C8:0)的浓度均显著上升,说明在干酪成熟更长的时间里,短链脂肪酸的含量会随着脂肪酶活性的增加而进一步积累;Zhao 等^[22]研究了地衣芽孢杆菌 NCU CS-5 新型脂肪酶在提高低脂奶酪脂肪酸风味释放中的应用,发现新型脂肪酶促进低脂奶酪脂肪酸风味释放,并表现出卓越的水解性能,明显增加了丁酸、己酸、辛酸和癸酸等短链脂肪酸的浓度。但是,过高的脂肪酸含量可能产生不良气味,对干酪质量产生不良影响。因此,精准控制游离脂肪酸的浓度是确保干酪品质稳定性的核心因素之一^[23]。

2.7 Camembert干酪的质构特性

质构特征是评价干酪成熟程度的关键指标,与其成熟程度、内部构造以及分子相互作用密切相关^[24,25]。如图 8 所示,干酪成熟初期,其硬度增加

明显 ($P<0.05$),并在第 10 天达到峰值,为 3 721.49 g。在 10 d 至 15 d 时,干酪硬度减少明显 ($P<0.05$)。干酪开始成熟时,凝乳胶体进一步凝结,导致硬度增加。但随着菌种数量的增加和各种酶的影响,原先稳定的干酪胶体结构部分分解,导致凝胶结构疏松,干酪硬度降低。在成熟的第 15 天至第 25 天时,菌种在干酪表面生长形成保护性硬壳,干酪硬度逐渐稳定。

如图 8、9 所示,在干酪成熟过程中,干酪的咀嚼性和回复性均呈先增加后下降趋势 ($P<0.05$),二者均在 20 d 达到最大值,咀嚼性为 1 606.46 g,回复性为 0.17,之后在 25 d 时再次下降,此时咀嚼性为 1 207.76 g,回复性为 0.14。干酪成熟时,凝胶结构再次融合,蛋白质分解速率提高,导致大量可溶性物质形成。这会对干酪的网状稳定结构体系(尤其是蛋白质)造成损害,从而使干酪的质感有所改变。 α_s1 -酪蛋白的分解是干酪初始状态及质感的显著表现^[26]。在成熟初期,凝乳酶和乳酸发酵剂的残余作用破坏了干酪凝胶结构中钙离子的平衡状态。当磷酸钙从凝胶中分离出来时,干酪凝胶结构重新整合,形成更加细微和致密的微观结构,增强了干酪的咀嚼性和回复性。但在成熟后期,菌种产生的酶导致蛋白质降解,干酪的咀嚼性和恢复性均显著减小 ($P<0.05$)。

在干酪的成熟过程中,其弹性从第 0 天的 0.91 减少至第 25 天的 0.62 ($P<0.05$)。干酪在成熟时蛋白质分解和脂肪水解导致 pH 值上升,削弱了稳定胶体结构之间的相互作用力^[27]。此外,干酪在成熟过程中的弹性降低也与蛋白质的水解和 Ca^{2+} -副- κ

酪蛋白中 Ca^{2+} 的释放密切相关。蛋白质水解引发 Ca^{2+} 的释放，同时 pH 值的增加也会对 Ca^{2+} 的溶解能力产生影响，导致酪蛋白原有的稳定网络结构受到破坏^[21]。

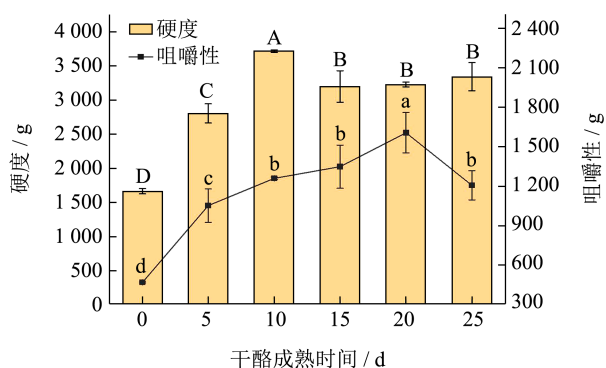


图 8 干酪成熟过程中硬度和咀嚼性变化

Fig.8 Changes in hardness and chewiness during Camembert cheese ripening

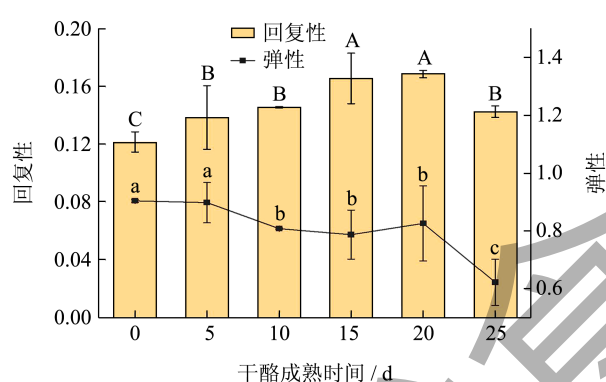


图 9 干酪成熟过程中回复性和弹性变化

Fig.9 Changes in resilience and springiness during ripening of Camembert cheese

3 结论

该研究系统分析了 Camembert 干酪在成熟过程中的水分含量、pH 值、蛋白质含量、可溶性氮/总氮比例、游离氨基酸含量、脂肪酸组成和质构特性。结果表明，Camembert 干酪在成熟期间的水分含量保持在 60% 左右，而内外部 pH 值均显著上升，最终稳定在 pH 值 7.00 左右。在成熟过程中，蛋白质发生降解，导致可溶性氮/总氮比例及游离氨基酸含量显著增加，其中 pH 值 4.60 氮/总氮的比例由第 0 天的 0.06% 显著上升至第 25 天的 0.49%。尽管在 25 d 成熟期内游离脂肪酸的种类没有显著变化，长链脂肪酸占比最大，月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、亚油酸、油酸和硬脂酸占比超过 80%，并且含量显著增加，与干酪的细腻、柔软质地密切相关，

短链脂肪酸含量的减少可能与干酪特征风味的形成有关。Camembert 干酪在成熟过程中硬度、咀嚼性和回复性均在 20 d 达到最大，弹性下降明显，由 0 d 的 0.91 下降至 25 d 的 0.62。综上，Camembert 干酪成熟 20 d 左右为最佳食用时期，此时干酪的风味、质地和营养价值均最佳。然而，干酪发酵后熟阶段涉及微生物的动态变化，该研究仅从部分角度分析 Camembert 干酪的成熟特性，对于干酪成熟过程中的微生物群落动态变化及其对风味物质形成的影响尚未深入探讨。

参考文献

- [1] ZHENG X, SHI X, WANG B. A review on the general cheese processing technology, flavor biochemical pathways and the influence of yeasts in cheese [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2021, 12: 703284.
- [2] HAYASHIDA S, HAGI T, KOBAYASHI M, et al. Comparison of taste characteristics between koji mold-ripened cheese and Camembert cheese using an electronic tongue system [J]. *Journal of Dairy Science*, 2023, 106(10): 6701-6709.
- [3] GEBREYOWHANS S, ZHANG S, PANG X, et al. Changes in texture, composition and sensory characteristics of Camembert cheese made from a mixture of goat milk and cow milk during ripening [J]. *International Journal of Dairy Technology*, 2020, 73(3): 604-615.
- [4] BATTY D, MEUNIER G L, WAITE C J G. Camembert-type cheese quality and safety implications in relation to the timing of high-pressure processing during aging [J]. *Journal of Dairy Science*, 2019, 102(10): 8721-8733.
- [5] BAE H C, NAM J H, RENCHINKHAND G, et al. Physicochemical changes during 4 weeks ripening of Camembert cheeses salted with four types of salts [J]. *Applied Biological Chemistry*, 2020, 63(1): 66.
- [6] TIMLIN M, BRODKORB A, HARBOURNE N, et al. The impact of seasonal calving systems with varying pasture allowance on Cheddar cheese composition, nutritional quality and ripening characteristics [J]. *Journal of Dairy Science*, 2024, 24: 24745.
- [7] KARACA O B, GÜVEN M. Effects of proteolytic and lipolytic enzyme supplementations on lipolysis and proteolysis characteristics of white cheeses [J]. *Foods*, 2018, 7(8): 125.
- [8] ARDÖ Y, MCSWEENEY P L H, MAGBOUL A A A, et al. Chapter 18-Biochemistry of Cheese Ripening: Proteolysis [M]//MCSWEENEY P L H, FOX P F, COTTER P D, et al. *Cheese (Fourth Edition)*. San Diego: Academic Press. 2017: 445-482.

- [9] TEKIN A, GULER Z. Glycolysis, lipolysis and proteolysis in raw sheep milk Tulum cheese during production and ripening: Effect of ripening materials [J]. Food Chemistry, 2019, 286: 160-169.
- [10] BANSAL V, VEENA N. Understanding the role of pH in cheese manufacturing: general aspects of cheese quality and safety [J]. Journal of Food Science and Technology, 2024, 61(1): 16-26.
- [11] MANE A, CIOCIA F, BECK T K, et al. Proteolysis in Danish blue cheese during ripening [J]. International Dairy Journal, 2019, 97: 191-200.
- [12] FELISIAK K, SZYMCZAK M, KOŁAKOWSKI E. Identification of non-protein nitrogen compounds separated by CZE without derivatization from TCA extract from salted herring meat [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2019, 77: 108-14.
- [13] 苗景源, 乔海军, 贾志龙, 等. 凝乳酶对成熟牦牛乳硬质干酪氨基酸、脂肪酸及挥发性风味化合物的影响[J]. 包装与食品机械, 2024, 42(2): 1-8.
- [14] ARDÖ Y. Enzymes in Cheese Ripening [M]//KELLY A L, LARSEN L B. Agents of change: Enzymes in milk and dairy products. Springer International Publishing. 2021: 363-395.
- [15] 杨万龄, 沈兴旺, 崔凤怡, 等. 蓝纹牦牛干酪成熟特性及其风味分析[J]. 食品科学技术学报, 2023, 41(6): 52-64.
- [16] 贾向飞, 郑远荣, 刘振民, 等. 红曲霉奶酪的成熟条件工艺优化及品质变化分析[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(7): 74-83.
- [17] 王静, 张伟博, 毛玲, 等. 切达干酪风味形成及影响因素研究进展[J]. 中国奶牛, 2024, 8: 1-12.
- [18] TAVANO O L. Protein hydrolysis using proteases: An important tool for food biotechnology [J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2013, 90: 1-11.
- [19] PASZCZYK B, POŁAK S M, ZIELAK S A E. Chemical Composition, Fatty acid profile, and lipid quality indices in commercial ripening of cow cheeses from different seasons [J]. Animals, 2022, 12(2): 198.
- [20] ZENG H, WANG Y, HAN H, et al. Changes in key aroma compounds and esterase activity of monascus-fermented cheese across a 30-day ripening period [J]. Foods, 2022, 11(24): 4026.
- [21] TATIANA V, ANATOLY P, ANTONINA R, et al. Influence of the maturation process on the sheep's milk of Camembert cheese fatty acid profile change [J]. KnE Life Sciences, 2020, 5(1): 695-670.
- [22] ZHAO J, MA M, YAN X, et al. Expression and characterization of a novel lipase from *Bacillus licheniformis* NCU CS-5 for application in enhancing fatty acids flavor release for low-fat cheeses [J]. Food Chemistry, 2022, 368: 130868.
- [23] SÁDECKÁ J, ŠAKOVÁ N, PANGALLO D, et al. Microbial diversity and volatile odour-active compounds of barrelled ewes' cheese as an intermediate product that determines the quality of winter bryndza cheese [J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 70: 237-244.
- [24] ALDALUR A, ONG L, BUSTAMANTE M Á, et al. Impact of processing conditions on microstructure, texture and chemical properties of model cheese from sheep milk [J]. Food and Bioprocess Processing, 2019, 116: 160-169.
- [25] FOX P F, GUINEE T P, COGAN T M, et al. Cheese: Structure, Rheology and Texture [M]//FOX P F, GUINEE T P, COGAN T M, et al. Fundamentals of Cheese Science. Boston, MA; Springer US. 2017: 475-532.
- [26] NAZARI S M, MORTAZAVI A, HESARI J, et al. Proteolysis and textural properties of low-fat ultrafiltered Feta cheese as influenced by maltodextrin [J]. International Journal of Dairy Technology, 2020, 73(1): 244-254.
- [27] LAMICHHANE P, KELLY A L, SHEEHAN J J. Symposium review: Structure-function relationships in cheese [J]. Journal of Dairy Science, 2018, 101(3): 2692-2709.