

# 偏最小二乘回归分析乳扇在贮藏期间挥发性物质与感官特性的关系

徐幸<sup>1,2</sup>, 舒平<sup>2</sup>, 张晓鸣<sup>1</sup>

(1. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122) (2. 大理州质量技术监督综合检测中心, 云南大理 671000)

**摘要:** 对五个贮藏阶段(1 d、15 d、30 d、45 d和60 d)的乳扇气味属性进行描述性感官分析, 结果表明, 不同贮藏时期的乳扇, 其酸味、水果味、酒味和酸腐味等感官属性具有极显著差异性( $p<0.001$ ), 而奶油味具有显著差异性( $p<0.05$ )。采用顶空固相微萃取技术(SPME)和气相色谱质谱联用法(GC/MS)对挥发性化合物的组成进行检测分析, 在不同贮藏时期的乳扇中共检测到54个挥发性风味物质, 在1 d时, 检测到17种化合物, 且含量仅为16.8 mg/kg, 而经过60 d贮藏, 化合物的种类增加到45种, 含量增加到219.5 mg/kg。采用偏最小二乘回归法(PLSR)分析不同贮藏时期乳扇感官属性和挥发性化合物之间的相关性, 结果显示, 呈正相关关系的有: 酮类与奶油味; 醇类与酒味; 酸类、酯类与酸味、酸腐味。根据本文的研究结果, 推测出乳扇的保质期范围, 本研究为乳扇品质的评价与质量控制提供了参考依据。

**关键词:** 乳扇; 偏最小二乘回归; 固相微萃取-气质联用法; 风味

文章编号: 1673-9078(2016)12-314-320

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.12.048

## Correlation Analysis of Volatile Compounds and Sensory Attributes of Rushan Cheese during Storage by Partial Least Squares Regression

XU Xing<sup>1,2</sup>, SHU Ping<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-ming<sup>1</sup>

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

(2. Dali Comprehensive Inspection Centre of Quality and Technical Supervision, Dali 671000, China)

**Abstract:** Descriptive sensory analysis was applied to investigate variations in the aromatic attributes of Rushan cheese at five different stages of storage (1, 15, 30, 45, and 60 d). Five aromatic attributes were selected to assess the cheese. The results of the sensory analysis indicated that sour, fruity, alcoholic, and rancid attributes showed highly significant differences ( $p<0.001$ ), while creamy attribute showed a less significant difference ( $p<0.05$ ), at the difference stages of storage. The volatile composition of the cheese was studied using solid-phase micro extraction and gas chromatography/mass spectrometry. A total of 54 volatile compounds were isolated from the cheese at different stages of storage. On the first day, 17 types of compounds were detected, and the content was 16.8 mg/kg. After storing for 60 d, 45 types of compounds were detected, and the content was found to be increased to 219.5 mg/kg. Partial least squares regression (PLSR) modeling was performed to determine the correlations among the storage time, sensory attributes, and the volatile compounds of Rushan cheese. The results of the PLSR revealed that there were positive correlations between certain volatile compounds and certain sensory attributes, such as ketones and creamy; alcohols and alcoholic; and acids and esters with sour and rancid, respectively. Based on these results, the shelf life of Rushan cheese was estimated. This study provided a basis for improving the quality evaluation and control of Rushan cheese.

**Key words:** Rushan cheese; partial least squares regression; solid-phase micro extraction and gas chromatography/mass spectrometry; flavor

乳扇是云南大理白族的一种传统干酪, 历史悠久, 它以鲜牛奶为原料, 采用酸凝工艺加工并拉伸成薄片, 收稿日期: 2015-12-22

基金项目: 江苏省高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 徐幸(1983-), 女, 博士, 工程师, 研究方向: 食品风味化学

通讯作者: 张晓鸣(1965-), 男, 博士, 博士教授, 研究方向: 食品风味化学

因其形状如纸扇, 故起名乳扇。乳扇的食用方式众多, 可生吃、烘烤、煎炸或者与普洱茶配合食用, 风味独特。乳扇的感官品质决定其受欢迎的程度, 其中风味属性起着十分重要的作用, 可能直接影响到消费者的购买意向。风味的变化与脂肪水解、蛋白质水解和乳糖的代谢相关<sup>[1]</sup>, 而这些通常是由酶和微生物引起的反应<sup>[2]</sup>。因此, 研究乳扇的风味变化, 不仅可以监测

和控制乳扇的品质,还可以通过为消费者增加信息透明度从而提高产品的商业价值。

挥发性化合物在干酪的风味感官品质中扮演着重要的角色,它主要受牛奶的类型,熟化温度和时间等因素的影响<sup>[3]</sup>。国外对许多著名的干酪品种在熟化过程中挥发性风味物质的形成及变化已做了大量深入的研究<sup>[4]</sup>,而对于我国传统干酪品种中挥发性风味物质的研究却相对较少,特别是关于乳扇的挥发性风味物质及感官评价的研究更是鲜有报道。固相微萃取(SPME)是近年来发展起来的一种新的萃取技术,萃取过程简单,避免使用大量的有机溶剂,萃取过程中风味物质损失少,现已广泛运用于食品风味研究领域<sup>[5,6]</sup>。气相色谱质谱联用(GC/MS)技术能对样品中风味物质的种类和含量进行分析,然而它不能分析出这些化合物对样品风味的贡献,而感官分析评价能对样品的香气特征进行比较,对两者进行综合分析有利于从微观和宏观上研究食品的风味<sup>[7]</sup>。

本研究采用顶空固相微萃取和气质联用法,分析不同贮藏时期乳扇的挥发性风味物质组成,同时对各贮藏时期的乳扇进行了描述性感官分析评价,并对其做了显著性分析。此外,采用偏最小二乘回归(PLSR)分析这些感官属性与挥发性风味物质之间的关系,从而为生产适合我国消费者的乳扇产品,提供了进一步的理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

市售生鲜荷斯坦牛奶;Agilent 7890-240 离子阱气质联用仪,美国安捷伦公司;毛细管色谱柱(DB-WAX; 30 m×0.25 mm, 0.25 μm);Combi PAL GC 多功能自动进样器,瑞士 CTC 分析仪器股份公司;75 μm carboxen/聚二甲基硅氧烷(CAR/PDMS)固相微萃取头,美国色谱科公司;其余为实验室常用设备。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品的制备

乳扇的制备方法参考杨绍芬等<sup>[8]</sup>的工艺,制备的样品密封保存于温度为 16~24 °C,相对湿度为 40~60%的环境条件下,分别于 1 d、15 d、30 d、45 d 和 60 d 的五个贮藏阶段进行取样分析。

#### 1.2.2 感官评价分析

选择具有食品专业背景的 16 人(10 女 6 男)作为感官评价小组,进行定量描述性感官分析的培训,并产生描述术语,最终确立了 5 种术语来描述乳扇的

气味属性,分别是:奶油味、酸味、水果味、酒味和酸腐味。采用十点标度法对乳扇的感官指标进行分析,评语论域为 0=不存在、9=非常显著<sup>[9]</sup>。对气味的描述采用以下标准物或实物作为参考:奶油味(全脂奶油)、酸味(老陈醋)、水果味(捣碎的草莓、菠萝和苹果混合物)、酒味(30%的乙醇溶于纯水)及酸腐味(10%的丁酸溶于纯水)<sup>[9,10]</sup>。在室温环境下,取 20 g 切碎的乳扇样品置于洁净的培养皿中,采用 3 位数字随机编码的方式呈递样品进行感官评价。

#### 1.2.3 挥发性风味物质的测定

称取 2 g 切碎的乳扇样品置于 20 mL 的顶空瓶中,加入 20 μL 的 1,2-二氯苯(浓度为 100 mg/L 溶于甲醇)作为内标,设定样品的预热温度为 50 °C,采用 75 μm CAR/PDMS 萃取头插入顶空瓶萃取 30 min。萃取完成后,将萃取头插入温度为 240 °C 的气质联用仪进样口,解吸 5 min。色谱条件:升温程序:35 °C 保持 5 min,以 4 °C/min 的速率升温至 120 °C,以 8 °C/min 的速率升温至 230 °C,保持 5 min,氦气流量为 1 mL/min,不分流进样。质谱条件:电子轰击(EI)离子源;电子能量为 70 eV;传输线温度 240 °C,离子源温度 180 °C,阱温为 100 °C,全扫描模式(Scan)的质量扫描范围在 35~300 u。

挥发性化合物通过与 NIST 08 和 WILEY 275 谱库中标准物质的谱图对比检索,同时还与文献中所报道过的 Kovats 保留指数(KI 值)相比较,来确定挥发性风味物质的成分,对化合物的 KI 值的计算,是基于在相同的 GC/MS 条件下检测正构烷烃(C8-C40)来进行。采用半定量分析的方式,计算出化合物的峰面积与 1,2-二氯苯的峰面积的比值。

#### 1.2.4 数据分析

采用 SPSS 17.0 软件对数据进行单因素方差分析(ANOVA),当  $p < 0.05$  时表示显著差异,当  $p < 0.001$  时表示极显著差异。偏最小二乘回归分析采用 Unscrambler 9.7 软件分析,所有数据处理前先进行标准化(1/SD)<sup>[11]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 感官分析

采用描述性感官分析来评价五种气味特征属性,不同贮藏时期的感官评分见图 1,单因素方差分析结果显示,酸味、水果味、酒味和酸腐味在不同的贮藏时期之间存在极显著差异( $p < 0.001$ ),奶油味的差异显著( $p < 0.05$ )。由感官分析结果可以看出,奶油味在 1 d 至 15 d 之间逐渐增强,到达 15 d 时感官评分最高,随

后又逐渐降低, 水果味则是在 1 d 至 30 d 之间呈增强趋势, 到达 30 d 时感官评分最高, 随后又降低, 其余属性(酸味、酒味和酸腐味)的感官评分则是随时间的推移而增加。根据 Pinho 等人对干酪风味的研究结果<sup>[12]</sup>, 干酪的风味强度随贮藏时间的延长而增加, 特别是酸腐味, 本文的感官分析结果也呈现出与此类似的变化趋势。当乳扇贮藏时间达到 45 d 时, 酸味和酸腐味已成为乳扇中的主要气味属性, 而奶油味与水果味的评分则已降低, 这预示着此时乳扇的品质可能已开始下降, 根据感官评分的结果, 可以初步推测出保持乳扇品质的最佳时期在 30 d 以内, 喜欢奶油味的消费者, 可以选择贮藏约 15 d 的乳扇, 而对水果味更偏好的消费者, 则可选择贮藏约 30 d 的乳扇。通过对五个贮藏阶段的乳扇进行感官分析, 可以看出存储时间对乳扇气味特性具有显著的影响。

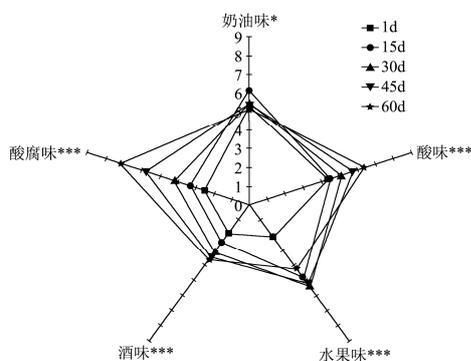


图 1 五个贮藏时期乳扇的感官评定风味图

Fig.1 Graph showing average sensory scores for Rushan cheese at five stages of storage

注: 符号\*和\*\*\*分别表示显著差异水平  $p < 0.05$  和  $p < 0.001$ 。

## 2.2 挥发性化合物的分析

利用固相微萃取 (SPME) 萃取富集, 气质联用仪对乳扇的挥发性风味物质进行检测, 通过质谱分析、谱图检索以及 KI 值的比较, 乳扇在 5 个贮藏阶段的挥发性风味物质的鉴定结果见表 1。共鉴定出 54 种化合物。在 1 d 时, 检测到 17 种化合物, 且含量仅为 16.8 mg/kg。而当贮藏时间达到 60 d 时, 化合物的种类和含量都明显增加, 检测到 45 种化合物, 含量为 219.5 mg/kg。由此看出, 挥发性化合物种类和含量是随着贮藏时间的延长而增加的, 且从化合物的种类和含量上看, 乳扇中的挥发性物质以酯类和酸类占主导, 此

结果与 Padilla 研究的干酪类似<sup>[2]</sup>。

由表 1 可知, 乳扇中硫化物的种类与含量都较低, 与高达干酪类似<sup>[13]</sup>, 并且乳扇中硫化物的含量随着贮藏时间的延长而减少, 这可能预示着硫化物在乳扇的香气中贡献较小。而作为乳制品中的常见物质-酮类, 其含量呈现先增加后减少的变化趋势, 且含量在 15 d 时达到最高, 主要以 2,3-丁二酮、2-庚酮和 2-壬酮组成。本研究中, 醇类物质的变化趋势与 Delgado 等人的研究结果类似<sup>[14]</sup>, 在贮藏初期醇类物质的总含量较低, 随后含量逐渐增加, 当到 45 d 时, 醇类物质的总含量到达峰值 12.11 mg/kg, 然后到 60 d 时, 醇类物质的总含量又略有减少。乙醇和 2-戊醇的水平与醇类总体的变化相一致, 而 1-丙醇仅在 1 d 检测到, 2-辛醇和苯甲醇没有明显的变化趋势, 这些结果可能与甲基酮还原, 乳糖和氨基酸等代谢途径相关<sup>[15]</sup>。酸类物质的组成随贮藏时间的延长而增加, 特别是丁酸, 己酸和辛酸的含量高于其它酸类, 这可能与脂肪的分解途径有关, 对于超过 4 个碳原子的线性羧酸, 可以由牛奶中天然存在的脂肪酶分解脂肪而来<sup>[14]</sup>。且随着贮藏时间的延长, 乙酸和丙酸的含量是先降低后增加, 这可能与样品中微生物的新陈代谢活动相关。此外, 从乳扇中检测到的挥发性风味物质以酯类最多, 包含有 13 种乙酯、5 种甲酯和 4 种丙酯类, 其中, 乙酸乙酯、丁酸乙酯和己酸乙酯的含量在 30 d 时达到最高, 然后又逐渐减少, 此结果可能与酯类代谢形成了羧酸有关, 从而引起了酸类增加而酯类减少的现象。结合感官分析结果, 挥发性化合物的变化对乳扇的气味属性和品质具有明显的影响, 酮类呈先增加后减少的趋势, 与奶油味属性的变化趋势一致。酸类物质的含量则呈递增趋势, 这与酸味属性的变化趋势一致。此外, 部分大分子酯类和酸类的出现可能是乳扇变质的标志, 如表 1 所示, 丁酸丙酯、己烯酸丙酯、辛酸丙酯及癸酸丙酯等大多数丙酯, 以及部分乙酯类, 如庚酸乙酯、壬酸乙酯和十一酸乙酯, 还有庚酸、反-2-己烯酸、9-癸烯酸、月桂酸和肉豆蔻酸等酸类的出现, 可能预示着乳扇已开始变质, 因此, 在今后的生产贮藏过程中, 这些化合物可以作为潜在的品质评价指标, 当样品中出现这些化合物时, 可推测出乳扇已贮藏了多少天, 并由此判断其是否变质过期。

表 1 不同贮藏时期乳扇中挥发性物质的 SPME-GC/MS 分析结果

Table 1 Volatile compounds in Rushan cheese at different stages of storage identified by SPME-GC/MS

缩写编码	KI 值	文献 KI 值 <sup>a,b</sup>	化合物名称	1 d	15 d	30 d	45 d	60 d
硫化物								

转下页

接上页								
S1	766	791	二硫化碳	0.40±0.06 <sup>c</sup>	0.36±0.04	0.33±0.04	0.26±0.06	0.08±0.02
S2	1065	1071	二甲基二硫醚	0.08±0.01	ND <sup>d</sup>	ND	ND	ND
硫化物含量				0.48	0.36	0.33	0.26	0.08
-----								
酮类								
K1	969	970	2,3-丁二酮	1.39±0.23	26.23±1.20	4.85±0.79	1.94±0.51	0.42±0.09
K2	1075	1092	2-己酮	ND	0.82±0.04	0.15±0.03	ND	ND
K3	1175	1180	2-庚酮	0.68±0.07	22.27±1.26	10.88±1.44	3.26±0.61	0.21±0.06
K4	1215	1213	5-庚烯-2-酮	ND	0.77±0.07	0.20±0.06	ND	ND
K5	1277	1283	2-辛酮	ND	0.28±0.05	0.23±0.04	ND	ND
K6	1380	1386	2-壬酮	ND	2.46±0.37	3.00±0.61	2.51±0.69	0.10±0.02
K7	1427	1494	8-壬烯-2-酮	ND	0.47±0.08	1.50±0.65	ND	ND
酮类含量				2.07	53.30	20.81	7.71	0.73
-----								
醇类								
AH1	934	930	乙醇	1.38±0.18	4.29±0.42	6.52±0.62	8.68±1.12	8.70±0.95
AH2	1049	1002	1-丙醇	0.92±0.16	ND	ND	ND	ND
AH3	1128	1118	2-戊醇	0.33±0.05	1.18±0.38	1.70±0.46	2.31±0.62	2.43±0.46
AH4	1324	1332	2-辛醇	ND	1.57±0.33	3.45±0.58	0.89±0.17	0.35±0.08
AH5	1876	1872	苯甲醇	ND	0.29±0.04	0.22±0.04	0.23±0.05	0.16±0.04
醇类含量				2.63	7.33	11.89	12.11	11.64
-----								
酸类								
AC1	1428	1435	乙酸	5.31±0.41	0.68±0.09	1.12±0.38	4.02±0.76	8.27±0.93
AC2	1522	1531	丙酸	0.89±0.06	0.14±0.03	0.04±0.01	0.30±0.07	0.97±0.14
AC3	1612	1630	丁酸	1.65±0.16	6.85±0.53	9.28±0.90	16.53±1.22	22.09±2.48
AC4	1724	1730	戊酸	ND	ND	0.18±0.06	0.30±0.05	0.49±0.07
AC5	1756	-	丁烯酸	ND	ND	0.20±0.07	0.52±0.08	0.65±0.04
AC6	1831	1855	己酸	0.61±0.13	2.48±0.41	5.08±0.55	10.76±1.15	12.60±1.19
AC7	1942	1948	庚酸	ND	ND	ND	0.16±0.03	0.24±0.05
AC8	1949	1962	反-2-己烯酸	ND	ND	ND	0.17±0.04	0.29±0.04
AC9	2048	2075	辛酸	ND	0.38±0.08	1.49±0.50	5.40±0.68	8.89±0.80
AC10	2255	2272	癸酸	ND	ND	0.28±0.09	2.01±0.38	3.53±0.66
AC11	2321	2519	9-癸烯酸	ND	ND	ND	0.20±0.04	0.32±0.08
AC12	2468	2517	月桂酸	ND	ND	ND	0.19±0.05	0.41±0.08
AC13	2716	2733	肉豆蔻酸	ND	ND	ND	ND	0.18±0.05
酸类含量				8.46	10.53	17.67	40.56	58.93
-----								
酯类								
E1	812	829	乙酸甲酯	1.92±0.37	2.77±0.37	1.27±0.27	0.88±0.11	ND
E2	885	882	乙酸乙酯	0.86±0.12	8.79±0.60	30.74±1.42	20.16±1.85	14.00±1.53
E3	954	951	丙酸乙酯	ND	1.59±0.36	1.89±0.46	1.97±0.39	1.50±0.39
E4	1037	1028	丁酸乙酯	0.19±0.03	32.84±1.39	52.12±2.56	36.42±2.20	29.41±1.43
E5	1116	1116	丁酸丙酯	ND	ND	ND	0.38±0.07	0.78±0.11
E6	1127	1133	戊酸乙酯	ND	ND	0.70±0.06	0.52±0.09	0.50±0.10
E7	1158	1164	丁烯酸乙酯	ND	0.40±0.05	5.01±0.63	3.66±0.69	3.22±0.49
E8	1213	1267	丁酸戊酯	ND	ND	0.45±0.07	0.47±0.07	0.42±0.07

转下页

接上页

E9	1183	1187	己酸甲酯	0.05±0.01	ND	ND	ND	ND
E10	1230	1232	己酸乙酯	ND	7.06±0.52	44.17±1.77	32.05±1.73	28.21±2.21
E11	1313	1316	己酸丙酯	ND	ND	0.17±0.05	1.33±0.37	3.67±0.66
E12	1322	1337	庚酸乙酯	ND	ND	ND	1.01±0.13	0.81±0.12
E13	1361	-	己烯酸丙酯	ND	ND	ND	0.09±0.01	0.41±0.07
E14	1386	1392	辛酸甲酯	0.12±0.02	0.81±0.12	0.35±0.10	ND	ND
E15	1399	1455	己酸丁酯	ND	0.11±0.03	2.16±0.33	3.18±0.69	3.10±0.47
E16	1426	1429	辛酸乙酯	ND	0.51±0.06	15.64±0.86	26.96±1.39	22.04±2.16
E17	1508	1523	辛酸丙酯	ND	ND	ND	0.36±0.06	1.60±0.43
E18	1526	1527	壬酸乙酯	ND	ND	ND	0.48±0.06	0.55±0.07
E19	1579	-	己酸戊酯	ND	ND	ND	0.35±0.06	0.33±0.07
E20	1589	1591	癸酸甲酯	0.03±0.01	0.35±0.07	0.66±0.10	0.23±0.05	0.07±0.02
E21	1591	1610	辛酸丁酯	ND	ND	ND	0.88±0.10	1.05±0.17
E22	1637	1636	癸酸乙酯	ND	0.20±0.05	2.09±0.53	19.39±1.49	24.20±1.29
E23	1686	-	反-4-癸烯酸乙酯	ND	ND	0.20±0.08	2.02±0.40	3.07±0.67
E24	1718	1722	癸酸丙酯	ND	ND	ND	0.20±0.04	0.88±0.15
E25	1736	1775	十一酸乙酯	ND	ND	ND	0.13±0.04	0.18±0.06
E26	1796	1795	月桂酸甲酯	ND	ND	0.08±0.02	0.36±0.07	0.49±0.09
E27	1840	1842	月桂酸乙酯	ND	ND	0.39±0.07	3.62±0.62	7.62±0.85
酯类含量				3.17	55.43	158.09	157.10	148.11
化合物总量				16.8	127.0	208.8	217.7	219.5

注: <sup>a</sup> <http://www.flavornet.org/flavornet.html>; <sup>b</sup> <http://www.odour.org.uk>; <sup>c</sup> 化合物含量单位为 mg/kg; <sup>d</sup> ND 表示未检测到。

### 2.3 偏最小二乘回归法分析感官属性、挥发性

#### 风味物质与贮藏时间之间的关系

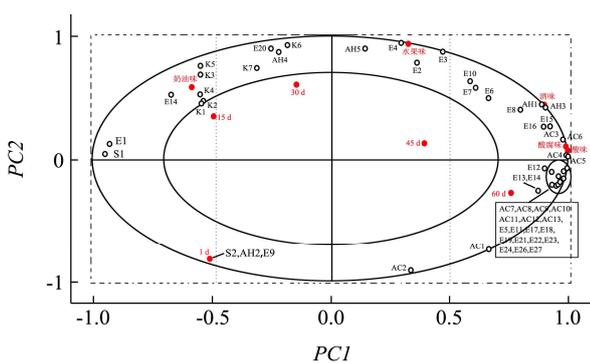


图2 乳扇样品的偏最小二乘回归 (PLSR) 相关性分析载荷图

Fig.2 Partial least squares regression (PLSR) correlation loadings plot for RUSHAN cheese

注: 编码所代表的挥发性化合物见表1。

为了解乳扇中感官属性、挥发性风味物质以及贮藏时间之间的关系, 本实验采用 PLSR 法对三者进行了相关性分析。以挥发性风味物质的含量为 X 变量, 五个不同贮藏时期的乳扇样品和感官属性得分为 Y 变量进行相关性分析<sup>[16]</sup>。相关分析载荷图结果见图 2,

样品沿着 PC1 轴分布, 1 d、15 d 和 30 d 位于载荷图的左侧, 贮藏时间长的样品 45 d 和 60 d 位于图的右侧。沿着 PC2 轴方向分布的变量可以被所有的感官属性 (位于图上方) 所解释。内外两个椭圆分别表示 50% 和 100% 的解释方差, Y 变量中有 7 个位于  $r^2=50%$  和 100% 的椭圆之内, 这表明它们能被该 PLSR 模型很好地解释。

如图 2 所示, 贮藏 1 d 的样品几乎与所有感官属性变量和挥发性风味物质都呈负相关, 导致这一结果的原因可能是在 1 d 时, 大多数挥发性化合物的含量都较低或者有些化合物还没有产生。然而, 二甲基二硫醚、1-丙醇和己酸甲酯与 1 d 的样品又具有很强的正相关性, 这可能与仅在 1 d 才检测到这几种化合物有关。而 15 d 及 30 d 的乳扇与奶油味属性具有正相关性, 同时奶油味属性与大多数的酮类和少量酯类呈正相关, 结合 GC/MS 分析结果和感官评价可以看出, 酮类物质的含量在 15 d 最高, 而此时的奶油味的强度也最大, 这与文献结果一致, 酮类物质对奶油味的贡献较大, 特别是 2,3-丁二酮具有强烈的奶油味<sup>[13,17]</sup>。其次, 酒味属性与乙醇、2-戊醇具有较强的正相关性, 由文献可知, 醇类物质对酒味属性具有较大的贡献<sup>[14,17]</sup>, 水果味属性与苯甲醇和部分小分子酯类呈正相

关, 这可以结合图 1 与表 1 的分析结果得到证实, 水果味评分为 30 d 时达到最高, 而乙酸乙酯、丁酸乙酯、丁烯酸乙酯和己酸乙酯等乙酯类化合物的含量也是在 30 d 时达到最高, 已有文献报道乙酸乙酯、丁酸乙酯和己酸乙酯等化合物具有水果香气<sup>[2,17]</sup>。而其余大分子的酯类和酸类与酸味和酸腐味具有正相关性, 这与 Varming 等人的研究结果类似, 游离脂肪酸与酸味具有协同变化的相关性<sup>[18]</sup>。从图 2 中可看出, 45 d 的乳扇处于小椭圆内, 这说明样品与感官属性和挥发性风味物质之间的相关性解释方差小于 50%, 相比之下, 60 d 的乳扇样品位于内外椭圆之间, 表现出与感官属性和挥发性风味物质之间具有较强的相关性。以上研究结果与 Van Leuven 等人的研究结果类似<sup>[13]</sup>, 新鲜干酪与奶油味和水果味属性具有较好的相关性, 而成熟干酪与刺激性气味和风味强度具有较强的相关性。综合以上研究结果, 当乳扇的奶油味和水果味强度减弱, 而酸味、酒味和酸腐味强度增强时, 可推测乳扇的品质已有所下降, 由此可以估计其保质期约为 30 d, 而在 30 d 以后检测到的化合物, 有可能作为评价乳扇品质优劣的潜在指标。

### 3 结论

采用顶空固相微萃取和气质联用 (SPME-GC/MS) 技术, 以及定量描述性感官分析, 对不同贮藏时期内乳扇的挥发性化合物与风味变化进行了研究。一共分离鉴定出 54 种挥发性化合物, 且挥发性化合物的种类与含量随着贮藏时间的延长而增加。定量描述性感官分析结果显示, 酸味、酒味和酸腐味的强度随贮藏时间延长而变高, 而奶油味和水果味的感官强度呈现先增强后减弱的变化趋势。同时, 采用偏最小二乘回归 (PLSR) 分析了乳扇样品的不同贮藏时间、感官属性和挥发性风味物质之间的相关性。根据研究结果推测出乳扇的保质期约为 30 d, 同时, 在 30 d 以后检测到的部分乙酯类和丙酯类化合物, 可用于监测乳扇的贮藏时间, 或作为评价乳扇品质优劣的潜在指标。根据本文的研究结果, 可为消费者提供参考依据, 选择在适当的贮藏时期来购买或消费乳扇产品, 同时还可以监测和控制乳扇的品质。

### 参考文献

- [1] Sánchez-Macías D, Morales-delaNuez A, Moreno-Indias I, et al. Lipolysis and proteolysis profiles of fresh artisanal goat cheese made with raw milk with 3 different fat contents [J]. *Journal of Dairy Science*, 2011, 94(12): 5786-5793
- [2] Padilla B, Belloch C, López-Díez J J, et al. Potential impact of dairy yeasts on the typical flavour of traditional ewes' and goats' cheeses [J]. *International Dairy Journal*, 2014, 35(2): 122-129
- [3] Innocente N, Munari M, Biasutti M. Characterization by solid-phase microextraction-gas chromatography of the volatile profile of protected designation of origin Montasio cheese during ripening [J]. *Journal of Dairy Science*, 2013, 96(1): 26-32
- [4] Sádecká J, Kolek E, Pangallo D, et al. Principal volatile odorants and dynamics of their formation during the production of may Bryndza cheese [J]. *Food Chemistry*, 2014, 150: 301-306
- [5] 王春青, 李学科, 张春晖, 等. 不同品种鸡肉蒸煮挥发性风味成分比较研究[J]. 现代食品科技, 2015, 31(1): 208-215  
WANG Chun-qing, LI Xue-ke, ZHANG Chun-hui, et al. Comparison of volatile compounds in different kinds of cooked chicken meat [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 31(1): 208-215
- [6] 周春丽, 刘伟, 陈冬, 等. 基于电子鼻与 SPME-GC-MS 法分析不同南瓜品种中的挥发性风味物质[J]. 现代食品科技, 2015, 31(7): 293-301  
ZHOU Chun-li, LIU Wei, CHEN Dong, et al. Detection of volatile flavor compounds in pumpkin species using solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 31(7): 293-301
- [7] Zhan P, Tian H, Zhang X, et al. Contribution to aroma characteristics of mutton process flavor from the enzymatic hydrolysate of sheep bone protein assessed by descriptive sensory analysis and gas chromatography olfactometry [J]. *Journal of Chromatography B*, 2013, 921-922: 1-8
- [8] 杨绍芬, 黄艾祥, 段达松. 乳扇加工新工艺及品质的研究[J]. 中国乳品工业, 2011, 39(1): 30-33  
YANG Shao-fen, HUANG Ai-xiang, DUAN Da-song. Research on processing technology and quality of fan-style cheese [J]. *China Dairy Industry*, 2011, 39(1): 30-33
- [9] Niu Y, Zhang X, Xiao Z, et al. Characterization of odor-active compounds of various cherry wines by gas chromatography-mass spectrometry, gas chromatography-olfactometry and their correlation with sensory attributes [J]. *Journal of Chromatography B*, 2011, 879(23): 2287-2293
- [10] Ryffel S, Piccinali P, Bütikofer U. Sensory descriptive analysis and consumer acceptability of selected Swiss goat and sheep cheeses [J]. *Small Ruminant Research*, 2008, 79(1): 80-86

- [11] Song S, Zhang X, Hayat K, et al. Correlating chemical parameters of controlled oxidation tallow to gas chromatography-mass spectrometry profiles and e-nose responses using partial least squares regression analysis [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 147(2): 660-668
- [12] Pinho O, Ferreira IMPLVO, Ferreira M. Discriminate analysis of the volatile fraction from "Terrincho" ewe cheese: correlation with flavour characteristics [J]. *International Dairy Journal*, 2004, 14(5): 455-464
- [13] Van Leuven I, Van Caelenberg T, Dirinck P. Aroma characterisation of gouda-type cheeses [J]. *International Dairy Journal*, 2008, 18(8): 790-800
- [14] Delgado F J, González-Crespo J, Cava R, et al. Characterisation by SPME-GC-MS of the volatile profile of a Spanish soft cheese P.D.O. Torta del Casar during ripening [J]. *Food Chemistry*, 2010, 118(1): 182-189
- [15] Sgarbi E, Lazzi C, Tabanelli G, et al. Nonstarter lactic acid bacteria volatiles produced using cheese components [J]. *Journal of Dairy Science*, 2013, 96(7): 4223-4234
- [16] Song S, Zhang X, Hayat K, et al. Contribution of beef base to aroma characteristics of beeflike process flavour assessed by descriptive sensory analysis and gas chromatography-olfactometry and partial least squares regression [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(49): 7788-7799
- [17] Curionia 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
- [18] Varming C, Andersen T L, Petersen M A, et al. Flavour compounds and sensory characteristics of cheese powders made from matured cheeses [J]. *International Dairy Journal*, 2013, 30(1): 19-28