

风味花生粉常温储藏期间挥发性成分的变化与感官特性的关系探究

傅静¹, 徐学兵^{1,2}, 毕艳兰¹, 赵冠里², 张虹²

(1. 河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450001) (2. 丰益(上海)生物技术研发中心有限公司, 上海 200137)

摘要: 为探究风味花生粉储藏过程中挥发性成分对感官品质的影响, 本文应用感官评价和仪器分析研究风味花生粉储藏过程中风味物质的变化及其对风味消褪的影响。首先通过气相色谱-嗅闻联用技术(GC-O)和气味贡献值(OAV)确定氧化变质的花生粉的风味活性物质, 而后应用PLSR分析建立了风味活性物质与感官质量之间的相关性模型, 找出了各个感官指标和具体的风味活性物质的显著相关性, 掌握了风味花生粉的氧化规律。结果表明, 21种风味活性物质中乙酸含量与各个感官质量评分、过氧化值(PV)、储藏时间均显著相关, 壬醛含量与各个感官质量评分、过氧化值和储藏时间相关性均不显著; 乙酸乙酯和香芹烯等与烤香味、甜香味正相关的物质在储藏过程中变化不显著; 油脂氧化产生的醛、酮和酸等挥发性物质是焙烤花生独特风味的主要成分, 储藏过程中氧化程度加剧是引起风味花生粉风味品质劣变的主要原因。

关键词: 风味花生粉; 风味消褪; 气相色谱-嗅闻; 偏最小二乘回归分析; 顶空固相微萃取

文章编号: 1673-9078(2016)12-321-328

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.12.049

Relationship Between the Changes in Volatile Components of Peanut Flavor Powder during Storage and Sensory Evaluation Characteristics

FU Jing¹, XU Xue-bing^{1,2}, BI Yan-lan¹, ZHAO Guan-li², ZHANG Hong²

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

(2. Wilmar (Shanghai) Biotechnology R&D Center Co., Ltd., Shanghai 200137, China)

Abstract: To investigate the effect of volatile component formation during peanut flavor powder storage on sensory evaluation qualities, this study used sensory evaluation and instrumental analysis to study changes in flavor substances and their effect on flavor fade. First, gas chromatography-olfactometry (GC-O) and odor activity value (OAV) were used to confirm the flavor-active substances in oxidized peanut powder. Next, PLSR analysis was used to construct a correlation model between flavor-active substances and sensory evaluation. Significant correlation was found between each sensory evaluation index and specific flavor-active substances, and a description of peanut flavor powder oxidation was obtained. Results show that among 21 flavor-active substances, acetic acid content was significantly correlated with various sensory evaluation scores, peroxide value (PV), and storage time, whereas nonanal content was not significantly correlated with sensory evaluation scores, PV, or storage time. Ethyl acetate, limonene, and other substances directly correlated with roasted and sweet flavor did not change significantly during storage. Aldehydes, ketones, carboxylic acids, and other volatile compounds produced from oil oxidation are principal components of the unique flavor of baked peanuts. Exacerbation of oxidation during the storage process is a primary reason for flavor fouling in peanut flavor powder.

Key words: peanut flavor powder; flavor fade; gas chromatography-olfactometry; partial least squares regression analysis; headspace solid-phase microextraction

风味花生粉拥有花生焙烤过程中形成的独特风味, 深受消费者喜爱。但由于风味花生粉含有部分油脂以及大量与空气接触的界面, 使其在储存和流通过程中极易氧化劣变导致风味消褪, 耗败, 从而降低了

收稿日期: 2015-12-16

作者简介: 傅静(1990-), 女, 在读硕士, 研究方向: 脂质化学与品质

通讯作者: 徐学兵, 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品科学技术

风味花生粉的营养价值和商品价值^[1]。因此, 有效准确的评价风味花生粉的感官品质, 对准确预测货架期和找到控制氧化劣变的方法都有益处^[2]。

感官品质作为影响消费者选择的主要因素, 是确定花生及花生产品货架期的重要质量指标。但由于感官分析以人的感觉器官为实验手段, 而人的感官状态又常受环境、自体及感情等很多因素影响, 为尽量避

免各种因素对感官评价结果的影响,仪器测试方法因其可以定量化表达的优点成为研究热点^[3]。而且自1988年Johnsen等^[4]完善了花生风味词典后,相关研究人员结合定量描述分析(descriptive sensory analysis,简称DSA),使得花生风味品质的化学基础研究取得了显著进展^[5]。然而大多数研究集中于定量定性检测各种花生产品的挥发性成分,以及各种挥发性物质的气味。同时,由于分析方法和数理分析方法的局限,以及挥发性成分之间、挥发性成分和基质的相互作用,单个物质的气味在食品风味主体中的性质无法确定^[6],故各种挥发性成分与风味属性的关系不明确,难以通过挥发性成分的数量变化直接判断感官品质的变化。本实验旨在确定风味花生粉在存储过程中挥发性物质与品质和质量变化的关系,尤其是挥发性物质与感官质量的关系,为仪器检测结果对风味花生粉质量控制和检测提供数据基础及参考。

本实验采用蒸馏萃取法(SDE)提取风味花生粉的风味物质,经GC-O筛选特征风味物质,同时采用顶空固相微萃取气质联用(HS-SPME-GC-MS)内标法定量检测和气味活度值(OAV)值结合的方法,确定风味花生粉的主要挥发性物质;并应用偏最小二乘回归(PLSR)的数理分析方法确定风味花生粉储藏过程中主要挥发成分与感官质量特征的关系;为花生食品建立数据体系,为今后的研究提供数据参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

风味花生粉,嘉里粮油(青岛)有限公司;二氯甲烷、可溶性淀粉、三氯甲烷、硫代硫酸钠、石油醚(30℃~60℃)、乙醚和正己烷,均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;冰乙酸,分析纯,江苏永华化学科技有限公司;碘化钾,分析纯,上海申博化工有限公司。

1.2 仪器与设备

Agilent 6890-5973 GC-MS:美国安捷伦公司(配单四级杆检测器和HP-5MS色谱柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm);Buchi215-R旋转蒸发仪,瑞士步琪公司;Binder烘箱:德国宾德公司;Titrette数字瓶口滴定器,德国普兰德公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品的制备

准备风味花生粉5000 g,采用聚乙烯膜包材,将

风味花生粉按照每包250 g的标准包装成样品。等份的分别放置到25℃恒温试验箱内。

感官评价参考样品的制备^[1]

参考样品1:1000 g花生平铺于不锈钢浅盘,于163℃烤箱,烤12.5 min。磨酱后于色度仪测得该样品L=49~50。

参考样品2:1000 g花生加入10 g酸败的花生油,混合均匀,平铺于不锈钢浅盘,烤香中163℃,烤12.5 min。

1.3.2 风味花生粉挥发性风味物质的确定

1.3.2.1 风味花生粉GC-O分析

称取风味花生粉300 g,加入水1200 g,加入0.001 3-甲基吡啶300 μL,放于旋转蒸发仪上于50℃水浴旋转加热20 min后,减压旋蒸,收集冷凝端的水相,收集700 mL后,又加入500 mL水,继续减压收集水相,共得1.3 kg水相,水相采用液液萃取的方式用二氯甲烷(100 mL×3)萃取三次,合并有机相,加入无水硫酸钠进行干燥过夜。最后将有机相用Vigreux柱减压浓缩至3 mL,GC-O定性分析其中的风味成分。

流出物在毛细管末端以1:1的分流比流入质谱检测器和嗅闻仪。嗅闻仪端口由8名经过培训的感官评价员进行嗅闻评定实验。本次研究采用检测频率法分析明显变质的风味花生粉样品中的特征风味活性物质,同一相对嗅闻时间内可以同时被8名感官评价员中的4名及以上人员感觉到时,记录结果。

1.3.2.2 固相微萃取-气相质谱分析条件

样品前处理

称取5.0 g样品于顶空瓶中,待上机测样。

固相微萃取头:50/30 μm DVB/Carboxen/PDMS;样品平衡时间:6 min;萃取温度:60℃;萃取时间:30 min;萃取头老化时间:10 min;250℃解析5 min。

气质分析条件

载气:He;载气流速:1.0 mL/min;离子源温度:230℃;四级杆温度:150℃;质谱接口温度:280℃;质谱扫描范围:35.0~350.0 u;离电压:70 eV;升温程序:40℃保持1 min,5℃/min升至250度,保持5 min。采用NIST谱库结合文献进行物质定性分析。

1.3.2.3 挥发物质的定性与定量分析

定性方法:将样品色谱图中的每个峰与Willey和NIST数据库中的已知化合物的质谱数据进行比对,化合物鉴定以相似度(SI)>800进行选取。

定量方法:采用3-甲基吡啶作为内标物进行定量分析,根据被测化合物和内标物相应的色谱峰面积之比,来计算被测组分的相对含量。

1.3.3 过氧化值的测定

取 100 g 花生粉至于 500 mL 烧杯中,加入所需溶剂(花生粉:溶剂=1 g:2.5 mL)及 2%的 3 mL TBHQ-乙醚溶液,搅拌均匀,浸泡 30 min 后,减压抽滤。将滤液于 50 °C、80~90 r/min、20~30 kPa 条件下旋转蒸发 20 min,除去溶剂。按 GB/T 5009.37-2003 中方法测定 PV。

主要探究加速试验的温度对风味花生粉中油脂氧化程度的影响,将 20 包试样分别放置于 25 °C 恒温试验机中进行避光加速试验,每隔 5~8 d 取出 2 包(250 g)测定其过氧化值。

1.3.4 感官评定

1.3.4.1 评价员的培训

按照花生感官词典培训^[4],评价员需认知焙烤花生味、甜香味、纸板味、油漆味,用新鲜样品和样品进行 45~60 min 的培训。在培训过程中给予评价员不同储藏时间和条件下的多种样品进行培训,以提高对感官属性词汇的掌握。培训进行三角实验和多重比较,样品在评价前真空至于-20 °C 下保存。

参照的标品:

纸板味(被水浸湿的方形纸板);油漆味(数年的花生油样品和 1 周的花生油);花生的烤香味、甜香味(新鲜烤出花生和 4 周储存的花生)。

1.3.4.2 评价的实施

表 1 参考样品感官评定表

Table 1 Reference samples for sensory evaluation

	花生烤香味	甜香味	纸板味	油漆味
参考样品 1	7~8	5~6	0~1	0~1
参考样品 2	2~3	1~2	3~4	4~5

每个样品随机编号后通过 10 位感官评价人员进

行感官评定,评价指标为花生烤香味、甜香味、油漆味和纸板味。依据参照样品,对样品依据十分制进行打分(1 分最弱,10 分最强)^[8],取 10 人评价结果的平均值。表 1 给出了参照样品各风味属性的强度。

样品的整体风味评分由各个风味属性的权重进行加权计算。由评价小组对上述四个指标按“0~4 评判法”^[3]进行权重打分,统计打分结果加权处理后得权重系数 $U=\{\text{花生烤香味,甜香味,油漆味,纸板味}\}=\{0.39, 0.19, 0.27, 0.15\}$ 。

1.3.5 数据分析方法

应用 Unscrambler 9.7 软件进行偏最小二乘回归分析(PLSR)模型用于对风味花生粉产品质量的监控。

2 结果与讨论

2.1 风味花生粉中风味活性物质的分析

应用 1.3.2.1 方法提取明显变质的风味花生粉样品的挥发性物质,利用 GC-MS 检测出 45 种挥发性物质,其中主要杂环类包括 13 种吡嗪、3 种吡咯、1 种呋喃、另有 11 种醛类物质、3 种醇和 1 种酮。为通过 GC-MS 检测结果对风味花生粉的质量控制提供依据,借鉴色谱指纹分析技术的思路,GC-MS 检测结果结合化学计量学的理论和方法,提取特征信息,最终建立一种能够反映样品质量和品质的系统模式^[5,9]。本研究结合 GC-O 分析,选取对风味花生粉整体风味有贡献的气味活性物质,采用 GC-O 的检测频率法选取检测频率>50%(即 8 名感官人员中至少有 4 名及以上人员能够感觉到)的物质作为共有风味物质,GC-O 检测频率法确定的风味活性物质如表 2 所示。

表 2 GC-O 检测氧化花生粉中的风味活性物质

Table 2 GC-O determination of flavor-active substances in oxidized peanut powder

序号	出峰时间	组分	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	气味描述
1	13.8~14.59	3-甲硫基丙醛	-	熟土豆味
2	14.59~15.13	2,5-二甲基吡嗪	2.34	甜糖香
3	15.13~15.19	2,3-二甲基吡嗪	0.04	坚果香
4	15.30~16.23	δ -戊内酯	-	蒸大米香
5	17.30~18.00	间羟基苯乙酮	0.09	烤香味
6	17.30~18.00	3,6-二甲基-四氢吡喃-2-酮	-	香味
7	19.37~20.21	1-辛烯-3-醇	0.25	蘑菇味,油脂味
8	20.21~20.65	2-乙烯基-6-甲基吡嗪	0.01	焦糖香,糊味
9	20.65~20.79	2-乙酰基吡啶	0.01	爆米花味
10	21.01~21.91	苯乙醛	4.53	玫瑰香,果香
11	23.1~23.46	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	0.12	烤香味
12	24.09~24.82	壬醛	0.44	陈腐味,尘土味

转下页

接上页

13	26.44~26.78	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	0.01	烤香味
14	27.45~27.95	3,5-二甲基-2-(2-丙烯基)吡嗪	0.01	花生壳味
15	28.40~28.63	2,4-壬二烯醛	0.02	青草味
16	30.00~30.72	2,3-二氢苯并呋喃	1.78	油脂味, 刺激上颚, 哈味
17	32.72~32.91	2,4-癸二烯醛	0.58	油脂味, 青草味
18	33.40~33.76	对乙烯基愈疮木酚	0.01	甘草味, 甜味
19	34.29~35.54	2-辛烯醛	0.05	油脂味
20	35.54~36.13	2-羟基-5-甲基苯甲醛	-	油脂味
21	36.26~37.79	十一醛	-	油脂味
22	37.81~38.56	5-甲基-2-苯基-2-己烯醛	0.09	油脂味
23	38.71~40.46	2,4-二叔丁基苯酚	0.22	酸味

风味花生粉是由生产浓香花生油的榨饼粉碎制得, 具有焙烤花生的典型香味, 即花生烤香味和甜香味。表 2 的 GC-O 检测结果中除吡嗪类物质与此前研究结果一致表现出花生烤香味外, 苯乙醛、2-乙酰基吡啶、对乙烯基愈疮木酚、3,6-二甲基-四氢吡喃-2-酮及 3-甲硫基丙醛也表现出甜香味, 壬醛和 2,4-癸二烯醛等油脂氧化产生的醛、酮与醇类物质是氧化样品氧化异味的来源。 δ -戊内酯、2-羟基-5-甲基苯甲醛、3,6-二甲基-四氢吡喃-2-酮首次在花生产品中发现。而壬醛、己醛等短链脂肪醛 (C5~C9) 在新鲜的焙烤花生中也有发现^[6], 因而, 有学者认为, 短链脂肪醛类物质和吡嗪等含氮杂环类物质共同构成了焙烤花生独特的风味。同样在烤鸭、腊肠牛羊肉等肉类制品中, 短链脂肪醛也是主体风味的主要贡献者^[3,6,7]。风味活性物质所呈现出的气味除了受自身结构影响外, 与该物质的浓度也密切相关; 如壬醛在低浓度时表现为橙香和玫瑰香, 而在高浓度时具有明显的脂肪气息; 戊醛高浓度时为辛辣气味, 而低浓度是具有果香。而且几种不同的嗅感物质同时作用于嗅觉感受器时, 可以产生不同的嗅感; GC-O 检测时风味较淡的风味花生粉时对挥发性物质进行提取浓缩, 因而仅由 GC-O 检测判断主体风味中的气味活性物质是不够充分的。由此可见, 监测储藏过程中风味花生粉的气味活性物质的变化, 可以为产品质量控制提供必要数据基础。

2.2 储藏过程中风味花生粉风味活性物质的变化

固相微萃取技术较固液萃取等传统风味物质提取方法相比更为简单、快捷, 且无需溶剂, 所需样本量小, 合适在储藏过程中监测挥发性物质。风味花生粉常温储藏过程中挥发性物质的变化如表 3。

气味活度值 (Odor Activity Value, OAV), 嗅感

物质的绝对浓度与其感阈值之比。OAV>1 说明该物质可能对整体气味有直接影响。风味花生粉挥发性物质中对整体气味有直接影响的物质及其域值如表 3 所示。选取 OAV>1 的物质共计 21 种, 对其和 PV、感官加权评分结果、储藏时间和花生烤香味、甜香味、油漆味和纸板味四个感官属性进行相关性分析。(Z)-2-庚烯醛、1-戊醇、1-辛烯-3-醇、3-甲基丁醛、苯甲醛、苯乙醛、丙酮、庚醛、己醛、己烷、戊醛、辛醛、乙酸与乙酸乙酯和储藏时间显著相关, 除乙酸乙酯外其他物质皆与储藏时间正相关。在储藏过程中, 风味花生粉的挥发性物质种类无明显变化, 与烤香味与甜香味相关的物质在储藏过程中基本无变化, 而油脂氧化生成的醛、酮和酸在储藏过程中增加, 由此可见, 氧化产物对烤香味的掩盖是花生粉风味变化的主要原因。

将 21 种风味活性物质和储藏时间、PV、感官加权评分以及四个感官质量进行相关性分析。壬醛与四个感官属性不具有明显的相关性 ($p>0.05$), 且对壬醛含量和 PV、储藏时间、感官加权评分以及其他风味活性物质进行相关性分析, 皆不显著 ($p>0.05$)。壬醛含量随储藏时间先增加后减小, 与壬醛在油脂中逐渐增加的变化不同, 且在第 15 d 达到峰值, 而感官评价结果在第 34 d 发生变质, 有异味出现; 根据 PV 的变化, 样品在第 31 d 变质。壬醛出现峰值的时间早于 PV 和感官的变化, 可以作为品质变化预警的指标。乙酸、丙酮、1-戊醇、己烷、戊醛、庚醛、苯甲醛及 1-辛烯-3-醇却与此 6 个指标相关性皆显著 ($p<0.05$), 可作为定量检测的指标, 或作为风味花生粉的质量指标; 其中, 乙酸和苯甲醛与此 6 个指标最为相关, 相关系数 $|r|>0.9$ 。此外, 常用于油脂氧化挥发性成分定量检测的己醛与 PV 检测结果相关性不显著 ($p>0.05$), 与其他五种指标显著相关 ($p<0.05$), 而 PV 又为最主要的氧化指标, 可见在风味花生粉的品质检测中, 不

适合仅以己醛含量变化作为定量指标。

花生风味作为一种多组分的复杂体系,单纯依靠测定一种或少数几种成分或指标通常难以有效评价其优劣,而偏最小二乘回归分析可结合特定样本多种成分协同呈味作用的理念,用于判别待测样品品质的优劣。通过 OAV 确定 HS-SPME-GC-MS 检测中的气味活性物质,并通过 PLSR 进行分析,能够探讨气味活性物质与感官的相关关系。PLS2 模型用于说明多个因变量和多个自变量之间的相关性,PLS1 模型用于说明

单一的因变量和多个自变量之间的相关性。在进行 PLSR 分析前,对所有原始变量进行标准化的预处理(1/Sedv),所有 PLSR 模型均采用全交叉验证法进行检验。采用 PLS2 模型对 7 种 25 °C 储藏 65 d 风味花生粉样品的感官属性(花生烤香味、甜香味、油漆味和纸板味)、21 种特征香气成分进行相关性分析。以 21 种化合物和含量为 X 变量,7 种样本感官属性评分为 Y 变量建立 PLS2 模型,结果如图 1 所示。

表 3 风味花生粉各类挥发性成分及含量

Table 3 Composition and content of volatile components of peanut flavor powder

类别	保留时间	物质名称	阈值/(ng/g)	含量/(μg/kg)						参考文献	
				第 0 d	第 5 d	第 10 d	第 15 d	第 20 d	第 45 d		第 65 d
醛类	4.13	乙醛	0.0002	16	18	16	18	15	17	26	[14]
	6.52	3-甲基丁醛	0.9	8	10	14	11	11	14	23	[15]
	7.51	戊醛	12	38	78	104	109	111	140	164	[16]
	10.89	己醛	10.5	47	48	61	97	63	86	107	[17]
	12.38	糠醛	5000	16	12	14	16	20	18	31	[17]
	15.50	庚醛	3	17	16	22	30	26	32	45	[17]
	18.26	(Z)-2-庚烯醛	13	14	20	34	39	45	62	49	[18]
	18.54	苯甲醛	350	78	78	120	139	142	185	260	[16]
	22.94	苯乙醛	4	52	31	49	49	45	58	81	[15]
	20.64	辛醛	0.7	47	48	61	97	63	86	107	[17]
26.35	壬醛	1	81	93	67	343	67	82	126	[17]	
酮类	4.55	丙酮	47	50	61	61	56	70	91	47	[14]
	6.69	2-壬酮	40	30	48	42	34	41	51	40	[19]
酸类	5.27	乙酸	69	77	93	93	108	132	211	69	[14]
醇类	4.33	乙醇	27	19	25	29	16	18	19	27	[20]
	5.15	1-戊醇	15	14	23		17	35	67	15	[21]
	6.03	4-甲基-1-戊醇	17	15	22	22	10	11		17	[22]
	13.26	2-糠醇	13	12	14	16	24	18	23	13	[16]
	19.38	1-辛烯-3-醇	11		21	26	26	26	75		[17]
	22.56	3,5-辛二烯-2-醇	-	41	115	184	320	695	1132		-
27.10	2-甲基-十一烷醇	49	44	76	45	27	47		49	-	
含氮	8.82	N-甲基吡咯	121	132	174	179	195	254	441	121	-
杂环类	15.98	2,6-二甲基吡嗪	41	42	56	59	59	111	111	41	[15]
	11.97	甲基吡嗪	26	27	37	40	42	46	63	26	[15]
烷烃类	5.53	己烷	573	583	611	977	1050	1644	2332	573	[20]
	7.22	2, 2-二甲基己烷	23	27	29	26	27	29	32	23	-
	15.17	癸烷	177	147	155	187	189	182	181	177	[20]
	18.97	3-乙基-辛烷	34	47	56	63	66	67	73	34	-
	20.03	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	-	952	967	1099	1156	1083	1133		-
	22.01	2,2,4,4-四甲基辛烷	64	68	81	88	96	83	81	64	-
22.36	十六碳烷	35	33	36	40	39	36		35	-	

转下页

接上页

	26.07	十一烷	201	40	51	52	36	54	57	201	[20]
	30.01	2,3-二甲基-十一烷	29	34	37	42	32	39	35	29	-
	31.73	十二烷	174	48	50	62	59	61	61	174	[20]
芳香 烃类	9.71	甲苯	419	398	430	442	443	458	450	419	[18]
	14.03	邻二甲苯	157	176	150	147	171	157	163	157	[20]
	15.17	对二甲苯	24	27	39	35	26	27	26	24	[20]
	4.62	乙醚	38	37	36	40	34	36	38	38	[14]
其他 类	4.81	乙酸甲酯	-	5	14	16	9	14	23	12	-
	5.77	乙酸乙酯	126	108	132	128	108	86	83	126	[17]
	22.10	香芹烯	90	73	77	69	43	52	52	90	[18]
	31.73	三乙胺	46	32	45	49	58	49	13	46	[21]

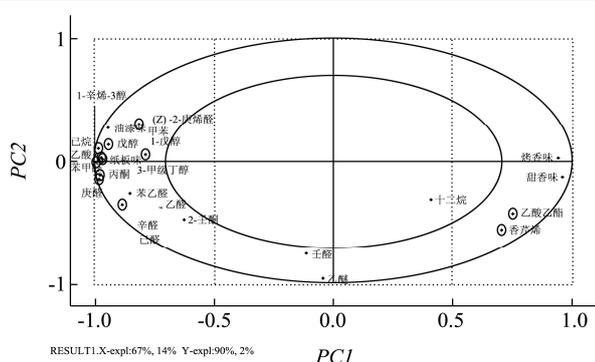


图1 样品、感官评价以及相应特征化合物的相关性分析

Fig.1 Correlation analysis between samples, sensory evaluation, and corresponding characteristic compounds

图1为PLS2回归分析结果,图中所标记的化合物为对Y变量具有显著影响的物质(根据Jack-knife不确定度检验计算得出, $p < 0.05$),这些物质包括丙酮、乙酸、己烷、乙酸乙酯、戊醛、甲苯、乙醛、庚醛、(Z)-2-庚烯醛、苯甲醛、1-辛烯-3-醇、香芹烯和辛醛。该模型中可解释的方差贡献率为 $PC1=67%$ 与 $PC2=14%$,两个潜变量对四种感官属性解释能力累计达到81%,故分析中仅采用 $PC1$ 与 $PC2$ 进行探讨分析。图1是相关性分析载荷图,小圆圈和大圆圈分别表示方差贡献率为50%和100%。4个Y变量(花生烤香味、甜香味、油漆味和纸板味)和21个X变量包括乙醛、丙酮、乙醚、1-戊醇、乙酸、己烷、乙酸乙酯、3-甲基丁醛、2-壬酮、戊醛、甲苯、己醛、庚醛、(Z)-2-庚烯醛、苯甲醛、1-辛烯-3-醇、香芹烯、苯乙醛、辛醛与壬醛位于 $r^2=50%$ 和 $100%$ 的椭圆之内,这说明它们可以被该PLSR模型很好地解释。

从以上的PLS2模型中得到的结果,只能够大致的得出样品、感官属性指标和风味活性成分之间相对模糊的相关性,为了进一步解释PLS2结果,确定哪些风味活性成分对样品的感官属性具有较高的贡献性,实验采用建立PLS1模型进行进一步分析。估计

的回归系数采用jack-knife不确定检验获得,具体结果分别见表4。由表4可以看出,乙醛、丙酮、1-戊醇、乙酸、己烷、3-甲基丁醛、2-壬酮、戊醛、甲苯、己醛、庚醛、(Z)-2-庚烯醛、苯甲醛、1-辛烯-3-醇、苯乙醛、辛醛、壬醛与代表新鲜花生焙烤香味的花生烤香味、甜香味呈正相关,与代表油漆味和纸板味的氧化气味呈负相关;乙醚、乙酸乙酯、香芹烯和十二烷与香气呈正相关,与不良气味呈负相关。丙酮、1-戊醇和苯甲醛对烤香味的标准化回归系数分别为-0.205、-0.162和-0.367,对烤香味的影响作用显著;丙酮、1-戊醇和苯甲醛对甜香味的影响作用显著;丙酮、1-戊醇、乙酸、苯甲醛和十二烷其标准回归系数均在0.1以上,对油漆有重要的影响;而丙酮、1-戊醇和苯甲醛对纸板味的影响显著。

表4 偏最小二乘回归模型标准回归系数

Table 4 Standard regression coefficient of partial least squares regression model

编号	挥发性成分	花生烤香味	甜香味	油漆味	纸板味
1	乙醛	0.000	0.000	0.000	0.000
2	丙酮	-0.205	-0.167	0.332	0.266
3	乙醚	0.001	0.001	-0.002	-0.001
4	1-戊醇	-0.162	-0.132	0.262	0.210
5	乙酸	-0.095	-0.077	0.154	0.123
6	己烷	-0.015	-0.012	0.024	0.020
7	乙酸乙酯	0.014	0.011	-0.022	-0.018
8	3-甲基丁醛	-0.011	-0.009	0.018	0.014
9	2-壬酮	-0.050	-0.041	0.081	0.065
10	戊醛	-0.019	-0.015	0.031	0.024
11	甲苯	-0.006	-0.005	0.010	0.008
12	己醛	-0.025	-0.021	0.041	0.033
13	庚醛	-0.020	-0.016	0.032	0.025

转下页

接上页

14	(Z)-2-庚烯醛	-0.043	-0.035	0.070	0.056
15	苯甲醛	-0.367	-0.299	0.594	0.475
16	1-辛烯-3-醇	-0.026	-0.021	0.043	0.034
17	香芹烯	0.032	0.026	-0.052	-0.042

转下页

接上页

18	苯乙醛	-0.014	-0.012	0.023	0.018
19	辛醛	-0.002	-0.001	0.003	0.002
20	壬醛	0.000	0.000	0.000	0.000
21	十二烷	0.075	0.061	-0.122	-0.098

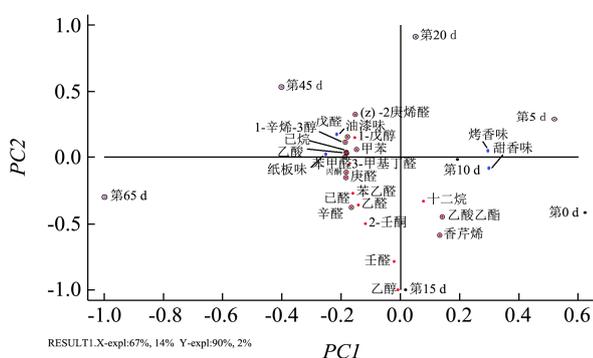


图2 储藏时间、感官评价以及相应特征化合物的相关性分析

Fig.2 Correlation analysis between storage time, sensory evaluation, and corresponding characteristic compounds

7 种样品随储藏时间增加, PC1 得分逐渐减少; 第 0 d、第 5 d、第 10 d、第 15 d 和第 20 d 的样品分布在 PC1>0 区域, 表现为烤香味和甜香味; 第 45 d 和第 65 d 的样品分布于 PC1<0 区域, 表现为油漆味和纸板味; 这一结果和感官评价加权得分储藏 34 d 样品变质结果一致, 并且感官评价判定第 45 d 和第 65 d 样品变质, 而其他五个样品整体风味未变质, 可见通过 PLSR 分析风味花生粉的感官质量有其合理性。将烤香味、甜香味、油漆味和纸板味四个感官属性的感官评价结果按照权重计算加权评分, 并以此建立 PLS1 模型对感官加权评分进行回归计算, 其判定系数为 0.95。可见, 由风味花生粉的 21 种风味活性物质进行 PLSR 分析能够有效地对风味花生粉的整体风味评价。

3 结论

本实验采用 GC-O 频率检测法以及偏最小二乘回归法分析风味花生粉储藏过程中挥发性成分的 HS-SPME-GC-MS 测量值与感官质量特征关系两种方法结合, 确定了氧化变质样品的风味活性物质。PLSR 分析建立了风味活性物质与感官质量之间的相关性模

型, 找出了各个感官指标和具体的风味活性物质的显著相关性, 体现了风味花生粉的氧化规律。结果表明, 21 种风味活性物质中仅乙酸、丙酮、1-戊醇、己烷、戊醛、庚醛、苯甲醛及 1-辛烯-3-醇含量与各个感官质量评分、过氧化值和储藏时间均高度相关适合作为定量检测的指标, 壬醛含量与各个感官质量评分、过氧化值和储藏时间相关性均不显著; 乙酸乙酯和香芹烯等与烤香味和甜香味正相关的物质在储藏过程中变化不显著; 油脂氧化产生的醛、酮和酸等挥发性物质是焙烤花生独特风味的主要成分, 储藏过程中氧化程度加剧也是引起风味花生粉风味品质劣变的主要原因。而且, 花生粉风味消褪、氧化变质过程中主要挥发性物质的变化复杂, 不适合仅以单一物质的变化来判定风味品质变化, 但通过风味活性物质建立 PLS1 模型建立线性回归方程的判定系数为 0.95, 可以有效预测感官加权评分。

参考文献

- [1] St Angelo A J, Graves E E. Studies of lipid-protein interaction in stored raw peanuts and peanut flours [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1986, 34(4): 643-64
- [2] Neta E, Sanders T, Drake M. Understanding peanut flavor: a current review [M]. Handbook of Fruit and Vegetable Flavors, 2010
- [3] 张水华,徐树来,王永华.食品感官分析与实验[M].北京:化学工业出版社,2006
ZHANG Shui-hua, XU Shu-lai, WANG Yong-hua. Food sensory analysis and experiment [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006
- [4] Johnsen P B, Civille G V, Vercellotti J R, et al. Development of a lexicon for the description of peanut flavor [J]. Journal of Sensory Studies, 1988, 3(1): 9-17
- [5] Neta E, Sanders T, Drake M. Understanding peanut flavor: a current review [J]. Handbook of Fruit and Vegetable Flavors, 2010: 985-1022
- [6] Drake M A, Civille G. Flavor lexicons [J]. Comprehensive reviews in Food Science and Food Safety, 2003, 2(1): 33-40
- [7] Powell J. Evaluation of initial flavor fade in roasted peanuts using sensory analysis, gas chromatography- olfactometry, gas chromatography-flame ionization detection and chemosensory techniques [D]. Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University, 2004
- [8] Reed K A, Sims C A, Gorbet D W, et al. Storage water activity affects flavor fade in high and normal oleic peanuts [J]. Food Research International, 2002, 35(8): 769-774

- [9] Liang Y Z, Xie P, Chan K. Quality control of herbal medicines [J]. *Journal of Chromatography B*, 2004, 812(1): 53-70
- [10] Smith A L. Evaluation of peanut roasting using oven and microwave technologies on the development of color, flavor, and lipid oxidation [D]. The Ohio State University, 2014
- [11] 刘登勇,周光宏,徐幸莲.金华火腿主体风味成分及其确定方法[J].*南京农业大学学报*,2009,32(2):173-176
LIU Deng-yong, ZHOU Guang-hong, XU Xing-lian. Study on key odor compounds of Jinhua ham [J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2009, 32(2): 173-176
- [12] 詹萍,田洪磊,李卫国,等.羊肉特征风味指纹图谱的构建[J].*现代食品科技*,2013,29(10):2522-2527
ZHAN Ping, TIAN Hong-lei, LI Wei-guo, et al. Study on flavor fingerprint and its application in food [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, 29(10): 2522-2527
- [13] Geng-Jun C, Huan-Lu S, Jie H, et al. Preliminary research on gas chromatographic fingerprint of Beijing roast ducks aroma [J]. *Flavour & Fragrance Journal*, 2009, 24(4): 186-191
- [14] Ruth J H. Odor thresholds and irritation levels of several chemical substances: a review [J]. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1986, 47(3): 142-151
- [15] Chen G, Song H, Ma C. Aroma-active compounds of Beijing roast duck [J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2009, 24(4): 186-191
- [16] Buttery R G, Teranishi R, Ling L C, et al. Quantitative and sensory studies on tomato paste volatiles [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1990, 38(1): 336-340
- [17] Rychlik M, Schieberle P, Grosch W. Compilation of odor thresholds, odor qualities and retention indices of key food odorants [M]. Dt. Forschungsanst. für Lebensmittelchemie, 1998
- [18] Yang C, Luo L, Zhang H, et al. Common aroma-active components of propolis from 23 regions of China [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2010, 90(7): 1268-1282
- [19] Aoki M, Koizumi N. Organoleptic properties of the volatile components of buckwheat flour and their changes during storage after milling [J]. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 1986, 33(11): 769-772
- [20] Nagata Y, Takeuchi N. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method [J]. *Noise and Vibration Environmental Management Bureau*, 2003: 118-217
- [21] Maarse H. Volatile compounds in foods and beverages [M]. CRC Press, 1991
- [22] Zea L, Moyano L, Moreno J, et al. Discrimination of the aroma fraction of Sherry wines obtained by oxidative and biological ageing [J]. *Food Chemistry*, 2001, 75(1): 79-84
- [23] Schieberle P, Hofmann T. Evaluation of the character impact odorants in fresh strawberry juice by quantitative measurements and sensory studies on model mixtures [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(1): 227-232