

葡萄籽超微粉添加对曲奇饼干香气的影响

杨宇迪, 程 湛, 满 媛, 李景明*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘 要: 将葡萄籽超微粉碎并添到曲奇饼干中, 探究其对曲奇饼干香气成分及感官品质的影响。采用气相色谱-质谱联用仪分别检测了普通葡萄籽粉、葡萄籽超微粉及添加超微粉前后曲奇饼干的香气成分, 并结合偏最小二乘判别分析法研究葡萄籽超微粉对曲奇饼干香气成分的影响。结果显示, 超微粉碎后香气物质的种类虽未发生明显的改变, 但香气成分的相对含量显著增加。葡萄籽超微粉添加比例为5%时, 烘烤香比较浓郁。当添加比例达到10%时, 曲奇饼干整体风味较为复杂, 包括苦杏仁味、香蕉味、水果味/青草味、面包味以及坚果味。采用9点享乐法感官品评结果可以看出, 葡萄籽的添加可以为饼干带来可感知的变化, 添加比例为5%时, 香气得分最高。葡萄籽超微粉会给曲奇饼干香气带来积极的影响, 添加比例在10%以内均可被消费者接受。

关键词: 曲奇饼干; 葡萄籽超微粉; 风味; 感官品质; 偏最小二乘判别分析

Effect of Addition of Ultrafine Powder of Grape Seed Oil Extraction Residue on the Aroma of Cookies

YANG Yudi, CHENG Zhan, MAN Yuan, LI Jingming*

(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: The aim of this study was to explore the effect of adding superfine powder of grape seed residue from oil extraction into cookies on aroma components and sensory quality. The aroma constituents of common grape seed powder, ultrafine powder of grape seeds (UPGS) and cookies with and without UPGS were detected by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) was used to study the effect of UPGS on the aroma components of cookies. The results showed that the species of aroma substances were not changed markedly, but the aroma content was increased remarkably after ultrafine pulverization of grape seed meal. Upon the addition of 5% UPGS, the baking aroma of cookies was relatively rich. The flavor of cookies with 10% UPGS was composed of a complex mixture of bitter apricot kernel, banana, fruity grassy, bread and nut aromas. The results of 9-point hedonic sensory evaluation showed that the addition of UPGS could cause perceived sensory changes of cookies. Upon the addition of 5% UPGS, the aroma score was the highest. In conclusion, UPGS addition could cause a positive impact on the aroma of cookies, and a proportion of less than 10% could be accepted by consumers.

Key words: cookies; ultrafine powder of grape seeds; aroma; sensory quality; partial least squares discriminant analysis (PLS-DA)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201720015

中图分类号: TS209

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 20-0103-09

引文格式:

杨宇迪, 程湛, 满媛, 等. 葡萄籽超微粉添加对曲奇饼干香气的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(20): 103-111. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201720015. <http://www.spkx.net.cn>

YANG Yudi, CHENG Zhan, MAN Yuan, et al. Effect of addition of ultrafine powder of grape seed oil extraction residue on the aroma of cookies[J]. Food Science, 2017, 38(20): 103-111. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201720015. <http://www.spkx.net.cn>

葡萄是世界上产量最大的水果之一, 全球每年葡萄产量为6 800万 t, 其中3 800万 t用于加工, 每年生产葡萄酒和葡萄汁产生的葡萄皮渣大约250万 t^[1]。研究表明葡萄

皮渣中蕴含大量有价值、高活性成分, 包括有机酸盐、柠檬酸、葡萄籽油、凝胶、支链淀粉、膳食纤维以及酚类化合物, 可开发多种具有功能性的食品。葡萄酒生产

收稿日期: 2016-12-20

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201303076-03); 北京市教委科学研究与研究生培养共建项目

作者简介: 杨宇迪(1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物开发与利用。E-mail: yudyang@cau.edu.cn

*通信作者: 李景明(1969—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为天然产物开发与利用。E-mail: lijingming@cau.edu.cn

的废弃物还可以作为土壤改良剂和化肥使用^[2]。如将此类副产物有效利用便可创造可观的经济效益^[3]。

葡萄籽是葡萄皮渣中重要的组成部分。葡萄籽中纤维素含量较高,约占40%,其次是脂肪16%、蛋白质11%、多酚7%,还有一些维生素、矿物质等^[4]。近年来对葡萄籽的开发利用多集中在葡萄籽油及以原花青素为主的葡萄籽多酚方面^[5-7]。葡萄籽因含大量亚油酸和VE,具有很强的抗氧化以及降低胆固醇和预防心脏病的功能^[6]。Maier等^[8]发现脱脂后的葡萄籽残渣中仍具有大量的酚类化合物,具有很强的抗氧化活性。因此,脱脂后的葡萄籽粉仍然具有较大的开发价值。

超微粉碎是一种新型的食品加工技术,它是指通过对物料进行碾磨、冲击、剪切等作用,将物料粉碎至10~25 μm 以下的过程^[9]。这种技术避免了化学试剂的引入所带来的溶剂残留及功能性成分的破坏,因而其在食品及饲料领域得到了广泛的应用。超微粉碎技术处理后的姜粉流动性、溶解性、持水力增加,更适合速溶和方便食品的加工,更容易被消化吸收^[10]。利用超微粉碎技术处理葡萄皮渣后,可以有效地粉碎纤维素至亚微米大小,随着颗粒的降低,持水能力、膨胀能力、脂结合能力等有所下降,不溶性膳食纤维向可溶性膳食纤维转化,除1,1-二苯基-2-三硝基苯肼以外的抗氧化实验均呈现活性增强^[11]。这项技术在膳食纤维领域的应用起到了重要作用^[12]。与普通葡萄籽粉相比,超微粉碎处理后原花青素含量有明显提高,而对不饱和脂肪酸的影响较小,保留率较高^[13]。此外,超微粉碎技术还可以大幅度提升香菇柄中活性多糖的利用率^[14],提高香菇多酚的溶出率及抗氧化活性^[15],显著提高油菜花粉中槲皮素和山柰素的溶出率^[16]。为满足消费者对于健康饮食的需求及对食品加工副产物的综合开发利用,将具有抗氧化成分和膳食纤维的工业副产物添加至焙烤食品中的应用越来越广泛。Ajila等^[17]向软面团饼干中添加了芒果皮粉,以改善其膳食纤维含量及抗氧化活性。Devinder等^[18]将土豆皮粉添加至饼干中,以增加饼干中膳食纤维含量。Zlatica等^[19]将苹果皮渣中的膳食纤维和抗氧化成分添加至饼干,探究其对饼干物理化学性质的影响。

本研究的目的是将脱脂后的葡萄籽粉进行超微粉碎,添加到曲奇饼干中。通过气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)方法检测其香气成分,结合偏最小二乘判别分析(partial least squares-discriminate analysis, PLS-DA),研究添加葡萄籽超微粉对曲奇饼干风味成分及感官品质的影响,探讨曲奇饼干中强化葡萄籽超微粉的可行性。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

酿酒后的赤霞珠(Cabernet Sauvignon)葡萄籽,于2015年采自河北怀来北京龙徽酿酒有限公司;鸡蛋、面粉、小苏打、无盐黄油、绵白糖等饼干原材料购于北京美廉美超市。

无水乙醇(分析纯) 国药集团化学试剂有限公司;正构烷烃($\text{C}_8\sim\text{C}_{20}$)标准品 美国Sigma公司。

1.2 仪器与设备

DHG-9140A电热鼓风干燥箱 上海一恒科学仪器有限公司;HY-04A高速粉碎机 北京环亚天元机械技术有限公司;HA220-50-07超临界流体萃取设备 江苏南通市华安超临界萃取有限公司;HMB-400超微粉碎机 北京环亚天元机械技术有限公司;LS230全自动激光衍射粒度分析仪 美国Coulter公司;S-3400N扫描电子显微镜 日本日立公司;IKA VORTEX GENIUS 3旋涡混匀器 德国IKA公司;75 μm 羧乙基/聚二甲基硅氧烷(carboxen/polydimethylsiloxane, CAR/PDMA)萃取头 美国Supelco公司;7890A-5975C GC-MS联用仪(配有毛细管柱HP-Innowax和MSD ChemStation工作站) 美国Agilent公司。

1.3 方法

1.3.1 葡萄籽粉及葡萄籽超微粉的制备

酿酒后的赤霞珠葡萄籽,选择洁净、完整、无虫的葡萄籽,经筛分、清洗、121 $^{\circ}\text{C}$ 、0.13 MPa条件下高压灭菌,65 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,用高速粉碎机破碎,过筛40目,再通过超临界流体萃取脱除葡萄籽油,得到普通破碎葡萄籽粉;将脱脂后的葡萄籽粉超微粉碎处理,得到超微粉碎葡萄籽粉。样品密封,置于-20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。

1.3.2 曲奇饼干制作

本实验将制作3种曲奇饼干,分别为空白对照组、葡萄籽超微粉添加比例5%、葡萄籽超微粉添加比例10%。曲奇饼干根据Pasqualone等^[20]描述的方法稍加修改,配方:低筋面粉44%、白砂糖20%、黄油25%、鸡蛋10%、小苏打0.5%、盐0.5%。添加葡萄籽超微粉的曲奇相应减少面粉的含量。面团通过塑形后,放入烤箱中,烘烤条件为上火(200 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$,下火(180 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$,时间(11 \pm 1) min。根据不同实验目的,本实验制备了2批样品。每批样品中每种饼干在同样条件下制作3次,每次制作16个饼干。第1批饼干用于GC-MS分析,待饼干冷却至室温后,将饼干全部粉碎,混合均匀,用塑料袋包装好,放入-20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中备用;第2批饼干用于感官品评实验,在实验当天制作,待饼干冷却室温后,分别包装待用。

1.3.3 葡萄籽超微粉粒度分析

取葡萄籽超微粉于烧杯中,加入适量的95%乙醇溶液分散,采用全自动激光衍射粒度分析仪测定其粒径及其分布情况。统计结果用D50和D90两个指标表示(D50代表粉体颗粒统计结果中累计分布的50%处的直径,即平均直径;D90代表累计分布的90%处的直径)。

1.3.4 扫描电子显微镜观察

采用溅射镀膜法对超微粉碎前后的样品进行表面镀金,利用扫描电子显微镜观察,得到200倍条件下的扫描电子显微镜照片。

1.3.5 葡萄籽粉及曲奇饼干香气成分测定

挥发性物质采用顶空固相微萃取联合GC-MS方法测定,具体操作参照Pasqualone等^[20]报道,并稍加修改,具体操作如下:准确称取4 g样品,加入4 mL饱和NaCl溶液和10 μ L内标(4-甲基-2-戊醇,50.60 mg/L)以及磁力转子置于15 mL样品瓶中,迅速用带有聚四氟乙烯隔垫瓶盖拧紧后置于旋涡混匀器上振荡2 min。将样品瓶转移至磁力搅拌加热台上,50 $^{\circ}$ C平衡10 min,将已活化的75 μ m CAR/PDMA萃取头插入样品瓶的顶空部分,萃取头距离液面1.5 cm,在50 $^{\circ}$ C搅拌条件下,吸附50 min,使样品瓶中的香气物质达到气-固和气-液平衡,然后将萃取头插入GC进样口,230 $^{\circ}$ C热解吸7 min。

GC条件:HP-Innowax毛细管柱(30 m \times 0.25 mm,0.25 μ m);载气为高纯氦气,流速1.5 mL/min;升温程序:35 $^{\circ}$ C保持5 min,以5 $^{\circ}$ C/min升温至50 $^{\circ}$ C,保持5 min,然后以5.5 $^{\circ}$ C/min升温至210 $^{\circ}$ C,保持3 min。

MS条件:电子电离源;接口温度230 $^{\circ}$ C;离子源温度230 $^{\circ}$ C;电子能量70 eV;质量扫描范围33~260 u;每个样品做3次平行。

采用MSD ChemStation工作站处理色谱图。每种化合物的保留指数通过一系列正构烷烃的保留时间计算出来。通过将未知化合物保留指数以及每种化合物的质谱信息与NIST库进行比较的方法,进行物质的定性。以4-甲基-2-戊醇为内标物进行半定量分析,香气成分的相对含量为其峰面积占内标峰面积的百分比^[21]。

1.3.6 感官品评

感官品评的样品为对照组、葡萄籽超微粉添加比例为5%、葡萄籽超微粉添加比例为10%的曲奇饼干。每组饼干被放置于一次性餐盘中,实验在室温条件下进行。共有20名成员(年龄在19~21岁之间)参与此次感官品评实验。此次感官品评实验分为3个阶段。第1个阶段,建立描述术语。将成对的样品呈现在品评者面前,让其说出二者在颜色、外观、风味、结构等方面的异同,在双方交流之后,确定评价每一种指标的标准。第2个阶段,训练。在正式实验之前对感官品评员进行6次培训,每次培训时间1 h,内容即对样品进行感官描述分析。第

3阶段,正式实验。根据已形成的评价标准,感官品评人员采用9点享乐法对曲奇饼干进行分析。每个评分代表含义:9为极其喜欢,8为非常喜欢,7为一般喜欢,6为轻度喜欢,5为既不喜欢也没有不喜欢,4为轻度不喜欢,3为中等不喜欢,2为非常不喜欢,1为极其不喜欢^[18]。每个样品用3个数字随机编码,且摆放位置随机^[22]。每个样品分析之前,品评人员被要求用清水漱口。感官品评结果以 $\bar{x}\pm s$ 表示($n=3$)。

1.4 数据处理

采用SPSS 16.0软件,采用Duncan法进行单向方差分析, P 值小于0.05表示数据间存在显著性差异。数据通过PLS toolbox SOLO[®] demo软件进行PLS-DA。

2 结果与分析

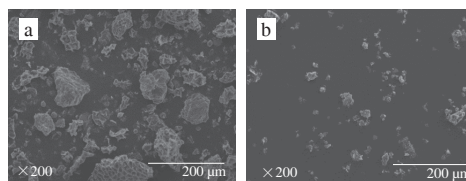
2.1 葡萄籽超微粉粒度分析

表1 葡萄籽超微粉粒度分布
Table 1 Particle size distribution of UPGS

粒度分布	D50	D90
粒径/ μ m	9.83 \pm 0.51	18.55 \pm 1.40

烘烤食品需要具备细腻的口感才能被消费者青睐,因此,需将普通葡萄籽粉经过进一步超微粉碎,使其达到超微等级。本研究中利用全自动激光衍射分析仪测定了葡萄籽粉的粒径,以保证其在超微等级以内,如表1所示。粉体的平均粒径为9.83 μ m,90%的粉体颗粒直径均在18.55 μ m以内。数值大小在10~25 μ m之下,属于超微等级^[9]。

2.2 葡萄籽超微粉扫描电子显微镜照片



a.普通破碎葡萄籽粉;b.葡萄籽超微粉。

图1 葡萄籽粉的扫描电子显微镜照片

Fig. 1 Scanning electron micrograph of grape seed powders

由图1可看出,超微粉碎可以显著降低颗粒的尺寸且大小趋于统一,个别尺寸较大的颗粒存在可能是颗粒凝聚产生。这一结果与已有研究结果相一致。这是因为超微粉碎通过破坏分子间的化学键而使颗粒结构由有序变为无序,在这个过程中会存在破裂、挤压和聚合等过程,使得颗粒的形状、尺寸多样化。一旦破裂的速率大于聚合的速率,颗粒的尺寸便会减小且趋于统一,然而随着颗粒变细,抗断裂性增强,此时比表面积增大,聚集加速,也会有较大颗粒产生(图1b)^[10,23]。Zhao

Xiaoyan等^[24]对红葡萄皮渣进行超微粉碎, 对不同粒径大小的葡萄皮渣粉进行扫描电子显微镜观察, 发现葡萄皮渣粉粒度小于18.83 μm时, 大部分植物细胞破损。这表明超微粉碎技术可以改变葡萄皮渣粉的原始结构, 从而引起其物理化学性质的变化。

2.3 葡萄籽粉及曲奇饼干香气成分测定结果

2.3.1 葡萄籽粉香气成分分析

表2 葡萄粉中香气成分分析
Table 2 Analysis of aroma components of grape seed powders

物质名称	保留指数		相对含量/%		t-检验	定性方法	香气描述
	实验	参考	普通葡萄籽粉	葡萄籽超微粉			
醇类							
乙醇		933	7.68±0.34	29.79±1.03	*	C	酒精味
2-甲基-1-丙醇	1 099	1 097	10.78±0.77	18.61±1.14	*	B	微弱的酒精味
1-丁醇	1 150	1 155	3.65±0.22	13.37±0.61	*	B	甜香、威士忌
1-戊醇-3-醇	1 166	1 162	6.96±0.30	14.09±0.72	*	B	辛辣
3-甲基-1-丁醇	1 211	1 212	398.35±14.77	964.20±40.61	*	A	威士忌、麦芽香、烧焦味
1-戊醇	1 254	1 260	20.78±0.73	44.29±4.21	*	B	香料香
2-乙基-1-丁醇	1 311	1 305	1.54±0.11	5.03±0.22	*	B	甜味、霉味、酒精味
1-己醇	1 357	1 360	86.25±3.67	147.79±9.16	*	A	飘逸的甜水果、杂醇油、青草
1,3-丙二醇单乙醚	1 383	1 364	2.82±0.13	6.00±0.51	*	B	水果香
1-辛烯-3-醇	1 454	1 452	27.08±1.79	48.00±3.81	*	B	蘑菇味
1-庚醇	1 459	1 463	2.94±0.23	6.13±0.25	*	A	草本植物味、蘑菇味
2-乙基-1-己醇	1 493	1 496	3.74±0.24	37.23±1.00	*	A	玫瑰香、青草味
1-辛醇	1 563	1 562	2.94±0.22	7.65±0.42	*	A	坚果味、烧焦味
苯甲醇	2 113	1 896	1.55±0.14	4.05±0.19	*	A	甜味、花香
苯乙醇	2 220	1 932	107.48±9.75	478.31±24.79	*	A	蜂蜜味、玫瑰香
苯酚	2 496		1.72±0.15	4.15±0.40	*	C	酚树脂
醛类							
2-甲基丁醛		925	21.56±1.37	56.22±2.57	*	C	黑巧克力味
3-甲基丁醛		931	79.97±5.34	261.27±18.86	*	C	巧克力味
己醛	1 081	1 093	109.76±7.00	454.00±36.46	*	A	青草味
庚醛	1 189	1 194	5.70±0.28	16.77±1.48	*	B	脂肪味、油味
辛醛	1 294	1 296	4.45±0.23	13.02±0.43	*	B	甜味、油脂味、腊味
壬醛	1 400	1 400	2.23±0.02	8.96±0.79	*	A	清新味道、腊味、玫瑰香
甲硫基丙醛	1 474	1 469	1.07±0.09	5.21±0.41	*	B	煮熟的土豆味
苯甲醛	1 549	1 541	50.95±5.07	98.99±8.36	*	A	苦杏仁味
苯乙醛	1 672	1 663	27.53±2.30	76.71±6.57	*	A	风信子、蜂蜜、可可
酮类							
2-庚酮	1 186	1 192	30.32±1.44	52.83±4.96	*	B	水果(香蕉)
3-辛酮	1 259	1 266	2.50±0.25	5.70±0.54	*	B	新鲜的草本、薰衣草香
2-辛酮	1 289	1 295	4.77±0.30	8.27±0.57	*	B	芥末、肥皂、汽油味
3-羧基-2-丁酮	1 296	1 287	55.53±0.29	155.86±12.36	*	B	奶油味
6-甲基-5-庚烯-2-酮	1 345	1 348	4.08±0.05	10.43±0.88	*	A	柠檬草、温和水果香
2-壬酮	1 395	1 398	6.81±0.54	18.89±1.66	*	A	水果香、甜味、奶酪味、青草
苯乙酮	1 653	1 644	1.64±0.15	4.96±0.34	*	B	金合欢、苦杏仁
酸类							
乙酸	1 475	1 475	163.66±12.54	231.46±18.11	*	B	醋酸味
丙酸	1 561	1 555	5.01±0.26	13.88±1.30	*	B	辛辣酸味、类似乳制品味
2-甲基丙酸	1 589	1 591	27.92±2.41	65.89±4.07	*	B	酸奶酪味
丁酸	1 650	1 639	12.23±0.84	37.29±3.58	*	A	类似乳制品、奶酪香气
3-甲基丁酸	1 691	1 685	37.63±2.41	95.08±6.96	*	B	奶制品、酸味、成熟脂肪和水果香
2-甲基丁酸	1 691	1 711	19.87±1.73	51.57±4.49	*	B	酸性、果味
戊酸	1 760	1 734	4.51±0.44	8.34±0.53	*	B	酸味、类似奶酪味、烟草味
己酸	2 004	1 871	33.93±3.07	73.10±6.40	*	A	轻微酸味、奶酪
庚酸	2 313	1 977	0.97±0.08	1.93±0.13	*	C	奶酪、蜡味、汗、发酵、水果

续表2

物质名称	保留指数		相对含量/%		t-检验	定性方法	香气描述
	实验	参考	普通葡萄籽粉	葡萄籽超微粉			
辛酸	2 612	2 084	2.40±0.11	6.75±0.62	*	C	汗味、奶酪味
酯类							
乙酸乙酯		885	273.53±11.80	504.34±35.59	*	C	温和的水果味、糖果味
乙酸异戊酯	1 126	1 136	75.89±2.55	102.85±7.71	*	B	香蕉味
正己酸乙酯	1 238	1 248	69.99±3.80	103.29±6.28	*	B	甜、水果、菠萝、蜡质、脂肪
辛酸乙酯	1 440	1 444	24.74±2.45	29.83±0.74	*	B	糖、甜、霉味、菠萝和果味
己酸异戊酯	1 464	1 468	1.64±0.14	2.72±0.16	*	B	水果味、甜味
癸酸乙酯	1 644	1 647	2.17±0.22	4.70±0.47	*	B	甜味、腊味、水果味
γ-丁内酯	1 666		4.32±0.23	9.78±0.85	*	B	奶油味
γ-己内酯	1 738	1 726	1.87±0.11	3.33±0.30	*	B	草本、椰子、甜、香豆素、烟草
水杨酸甲酯	1 837	1 798	0.50±0.03	2.46±0.22	*	B	冬青、薄荷
乙酸苯乙酯	1 927	1 838	3.11±0.30	6.35±0.49	*	C	花卉、玫瑰、甜蜜、蜂蜜、水果
呋喃类							
2-戊基呋喃	1 236	1 244	6.56±0.54	14.57±0.73	*	A	水果味、青草味
糠醛	1 483	1 479	4.39±0.31	11.62±1.06	*	A	面包、杏仁、甜味
2-甲基四氢呋喃-3-酮	1 274	1 275	1.87±0.12	9.27±0.39	*	B	甜味、类似坚果味
其他							
萘			7.39±0.54	16.00±1.08	*		辛辣、焦油

注: *. 2 种葡萄籽粉香气成分相对含量差异显著 ($P<0.05$, $n=3$); 保留指数为HP-INNOWAX柱检测所得, 表3同; 物质定性方法中, A为化合物与相同条件下进样的标准品的保留指数和质谱信息进行对比, B为通过与NIST 11谱库中化合物的保留指数、质谱信息进行匹配, C为质谱信息与NIST 11库匹配, 表3同; 香气描述参考网站为<http://www.thegoodscentscompany.com/>, 表3同。

如表2所示, 共鉴定出56种香气成分。其中, 醇类16种、醛类9种、酮类7种、有机酸10种、酯类10种、呋喃类3种以及其他类物质1种。超微粉碎处理后香气的种类未发生变化, 但香气成分相对含量均呈现显著提高 ($P<0.05$)。其中2-乙基-1-己醇提高的最为明显, 其次是苯乙醇、己醛、壬醛、甲硫基苯醛等, 这些化合物具有玫瑰香、青草味, 使得超微粉的香气成分更加浓郁。这些变化主要是因为超微粉碎可以打破植物组织结构, 移除细胞壁的障碍, 使得风味物质及功能性成分得以释放^[10]。

2.3.2 曲奇饼干中香气成分分析

焙烤食品的香气主要来源于原料、发酵与焙烤过程。曲奇饼干中的香气主要来自原料以及焙烤过程。加热过程可以催化氨基酸和糖类物质发生美拉德反应, 进而产生具有颜色和挥发性的杂环化合物^[25]。3种曲奇饼干中香气成分的检测结果见表3, 在3种饼干中共检测到59种香气组分。其中醇类8种、醛类8种、酮类11种、有机酸类2种、酯类1种、呋喃类化合物6类、吡嗪类化合物13种、吡咯类化合物5种、其他类化合物5种。与葡萄籽中的香气成分相比, 醇类、有机酸类、酯类等成分明显的减少, 而呋喃类化合物、吡嗪类化合物、吡咯类化合物明显增加, 而这些化合物均属于常见的焙烤食品香气化合物^[20,26-28]。

表3 曲奇饼干香气成分分析
Table 3 Analysis of aroma compounds of cookies

序号	物质名称	保留指数		相对含量/%			定性方法	来源	香气描述
		实验	参考	对照组	添加5% 葡萄籽 超微粉	添加10% 葡萄籽 超微粉			
醇类									
1	3-甲基-1-丁醇	1211	1212	0.94 [±] 0.09	4.80 [±] 0.19	8.05 [±] 0.30	A	F、RM ^[29]	威士忌、麦芽香、烧焦味
2	1-戊醇	1254	1260	6.32 [±] 0.20	4.68 [±] 0.19	5.04 [±] 0.09	B	O、RM ^[29]	香料香
3	1-己醇	1357	1360	21.23 [±] 0.35	20.53 [±] 0.72	20.89 [±] 1.14	A	O、RM ^[29]	飘渺的甜水果、 杂醇油、青草
4	1-辛烯-3-醇	1454	1452	3.92 [±] 0.19	3.06 [±] 0.23	2.77 [±] 0.23	B	O、RM ^[29]	蘑菇味
5	1-庚醇	1459	1463	0.86 [±] 0.04	0.60 [±] 0.06	0.68 [±] 0.03	A	O、RM ^[29]	草本植物味、蘑菇味
6	2-乙基-1-己醇	1493	1496	1.53 [±] 0.11	1.35 [±] 0.13	1.34 [±] 0.09	A	O、RM ^[29]	玫瑰香、青草味
7	苯甲醇	2113	1896	1.43 [±] 0.15	0.88 [±] 0.07	1.03 [±] 0.11	A	F、RM ^[29]	甜味、花香
8	苯乙醇	2220	1932	0.60 [±] 0.02	4.74 [±] 0.27	8.58 [±] 0.71	A	F、RM ^[29]	蜂蜜味、玫瑰香
醛类									
9	2-甲基丙醛		830	192.47 [±] 10.03	191.15 [±] 20.21	206.97 [±] 19.54	C	MR (Strecker) ^[30]	巧克力味
10	2-甲基丁醛		925	63.44 [±] 5.90	86.33 [±] 6.25	104.26 [±] 8.91	C	MR (Strecker)、 RM ^[30]	黑巧克力味
11	3-甲基丁醛		931	322.79 [±] 31.03	429.63 [±] 32.00	490.51 [±] 24.59	C	MR (Strecker)、 RM ^[30]	巧克力味
12	己醛	1081	1093	17.81 [±] 1.41	19.32 [±] 1.42	21.44 [±] 1.79	A	O、(C ₁₀ 和C ₂₀)、 RM ^[30]	青草味
13	壬醛	1400	1400	1.21 [±] 0.12	1.75 [±] 0.06	1.19 [±] 0.11	A	O、(C ₁₀)、RM ^[30]	清新味道、腊味、玫瑰香
14	甲硫基丙醛	1474	1469	1.09 [±] 0.08	1.39 [±] 0.08	1.72 [±] 0.10	B	MR、(Strecker)、 RM ^[30]	煮熟的土豆味
15	苯甲醛	1549	1541	13.10 [±] 0.30	12.38 [±] 1.07	14.30 [±] 1.09	A	MR、(Strecker)、 F、O、RM ^[29-30]	苦杏仁味
16	苯乙醛	1672	1663	5.26 [±] 0.44	9.46 [±] 0.35	11.31 [±] 0.87	A	MR、(Strecker)、 RM ^[30]	风信子、蜂蜜、可可
酮类									
17	2,3-丁二酮			218.19 [±] 17.26	177.69 [±] 17.28	155.22 [±] 7.22	A	MR、F ^[29-30]	奶油香味
18	2,3-戊二酮	1060	1056	82.18 [±] 6.19	86.03 [±] 5.79	76.97 [±] 2.60	B	MR ^[30]	奶油香味
19	2-庚酮	1186	1192	123.76 [±] 3.29	118.08 [±] 6.93	146.40 [±] 12.98	B	RM	水果(香蕉)
20	3-羟基-2-丁酮	1296	1287	4.75 [±] 0.41	5.78 [±] 0.51	6.36 [±] 0.46	B	F、RM ^[29]	奶油味
21	羟基丙酮	1314	1308	13.63 [±] 1.12	13.70 [±] 1.19	9.81 [±] 0.72	B	C ^[30]	辛辣、甜味
22	2-环戊烯酮	1371	1369	2.48 [±] 0.23	1.74 [±] 0.06	1.26 [±] 0.02	B		
23	2-羟基-3-戊酮	1373		1.92 [±] 0.15	1.69 [±] 0.10	1.37 [±] 0.07	C		松露、草本味
24	2-壬酮	1395	1398	24.95 [±] 0.97	21.65 [±] 2.10	21.18 [±] 1.20	A	O、RM	水果香、甜味、猕猴桃、青草
25	4-羟基-3-己酮	1428		1.19 [±] 0.06	1.01 [±] 0.03	0.76 [±] 0.03	C		
26	甲基壬基甲酮	1609	1604	2.35 [±] 0.22	2.22 [±] 0.13	2.04 [±] 0.18	B	RM	水果香、清香
27	4-环戊烯-1,3-二酮	1615	1573	1.97 [±] 0.20	1.49 [±] 0.04	1.49 [±] 0.07	B	MR ^[29]	
酸类									
28	乙酸	1475	1475	8.34 [±] 0.81	9.71 [±] 0.49	11.21 [±] 0.86	B	MR、C、F、RM ^[29-30]	酯酸味
29	3-甲基丁酸	1691	1685	0.75 [±] 0.05	0.88 [±] 0.02	0.99 [±] 0.04	B	F、RM ^[29]	奶制品、酸味、 成熟脂肪和水果香
酯类									
30	γ-丁内酯	1666		5.38 [±] 0.55	4.69 [±] 0.39	3.67 [±] 0.30	B	RM	奶油味
呋喃类									
31	2-戊基呋喃	1236	1244	5.17 [±] 0.25	5.16 [±] 0.46	5.81 [±] 0.50	A	MR、O、RM ^[30]	水果味、青草味
32	糠醛	1483	1479	47.04 [±] 3.19	38.49 [±] 0.77	52.45 [±] 2.11	A	MR、C、DHMF、F、 RM ^[29-30]	面包、杏仁、甜味
33	2-乙基呋喃	1526	1519	5.09 [±] 0.21	4.29 [±] 0.14	4.64 [±] 0.34	B	MR ^[30]	甜、香蕉、杏仁、可可、 焦糖、咖啡
34	5-甲基糠醛	1597	1585	0.56 [±] 0.01	0.73 [±] 0.03	1.16 [±] 0.10	B	MR、C、DHMF、 RM ^[30]	杏仁、焦糖
35	糠醇	1677	1669	34.22 [±] 2.57	24.90 [±] 0.69	22.30 [±] 1.60	A	MR、O ^[30]	焦糖、面包、咖啡
36	2-甲基四氢呋喃-3-酮	1274	1275	8.54 [±] 0.83	7.20 [±] 0.55	6.90 [±] 0.12	B	RM	甜味、类似坚果味

续表3

序号	物质名称	保留指数		相对含量/%			定性方法	来源	香气描述
		实验	参考	对照组	添加5%葡萄籽超微粉	添加10%葡萄籽超微粉			
吡嗪类									
37	吡嗪	1217	1214	71.81 [±] 5.44	56.02 [±] 2.45	51.28 [±] 1.62	B	MR ^[29]	刺激的、甜味、类似玉米味、烤榛子味
38	2-甲基吡嗪	1272	1274	195.71 [±] 10.94	178.45 [±] 3.11	181.42 [±] 7.81	A	MR ^[29]	坚果香、烤香
39	2,5-二甲基吡嗪	1328	1328	30.56 [±] 0.56	31.57 [±] 2.47	26.70 [±] 1.76	B	MR ^[29]	类似炸土豆片气味
40	2,6-二甲基吡嗪	1335	1335	20.18 [±] 1.09	21.13 [±] 0.43	23.08 [±] 1.64	B		坚果味、爆米花味
41	2-乙基吡嗪	1343	1339	28.89 [±] 0.85	29.47 [±] 0.32	27.45 [±] 1.44	A	MR ^[29]	爆米花味
42	2,3-二甲基吡嗪	1354	1353	20.52 [±] 1.01	18.22 [±] 0.50	16.23 [±] 0.95	B	MR ^[30]	类似坚果香、清香
43	2-乙基-6-甲基吡嗪	1393	1389	3.42 [±] 0.07	4.02 [±] 0.17	4.12 [±] 0.30	A	MR ^[29]	烤土豆味
44	2-乙基-5-甲基吡嗪	1400	1395	6.73 [±] 0.22	7.93 [±] 0.64	6.33 [±] 0.27	A	MR ^[29]	咖啡豆、坚果味、青草味
45	2,3,5-三甲基吡嗪	1412	1409	2.16 [±] 0.06	2.15 [±] 0.10	2.09 [±] 0.13	A		坚果味、爆米花味
46	2-乙基-3-甲基吡嗪	1414	1411	2.75 [±] 0.15	3.05 [±] 0.24	2.79 [±] 0.16	B	MR ^[29]	烘烤味、土豆味
47	2-乙基吡嗪	1453	1438	2.44 [±] 0.07	2.51 [±] 0.05	2.66 [±] 0.18	B		坚果味
48	6-甲基-2-乙基吡嗪	1504	1490	0.62 [±] 0.04	0.71 [±] 0.05	0.81 [±] 0.06	B		
49	1-异丙基吡嗪	1510	1502	0.81 [±] 0.05	0.83 [±] 0.07	0.85 [±] 0.02	B		
吡咯类									
50	吡咯	1537	1538	9.28 [±] 0.62	8.18 [±] 0.48	7.31 [±] 0.28	B	MR ^[29]	甜味、温和的坚果味
51	2-甲基吡咯	1574	1551	3.51 [±] 0.15	3.50 [±] 0.21	2.04 [±] 0.18	B		
52	3-甲基吡咯	1592	1569	2.34 [±] 0.04	2.51 [±] 0.05	1.80 [±] 0.09	B		
53	2-乙基-4-甲基吡咯	1734	1771	1.06 [±] 0.03	1.41 [±] 0.07	1.46 [±] 0.13	B		
54	2-乙基吡咯	1629	1618	1.16 [±] 0.06	1.19 [±] 0.07	1.25 [±] 0.12	B	RM	芥末味、类似坚果味
其他									
55	二甲基二硫		1066	4.05 [±] 0.04	5.48 [±] 0.29	7.44 [±] 0.30	C		洋葱味、卷心菜
56	2-乙基吡啶	1629	1618	1.33 [±] 0.07	2.44 [±] 0.13	2.27 [±] 0.19	B		爆米花味
57	2-乙基噻唑	1675	1650	2.97 [±] 0.16	2.19 [±] 0.12	1.93 [±] 0.16	B		爆米花味
58	蒽			2.28 [±] 0.18	2.21 [±] 0.14	2.05 [±] 0.14		RM	辛辣、焦油
59	2-乙基吡啶	1629	1618	1.33 [±] 0.07	2.44 [±] 0.13	2.27 [±] 0.19	B		爆米花味

注：不同肩标小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)， $n=3$ ，表4同；来源中RM表示未经加工材料，O表示氧化，MR表示美拉德反应，F表示发酵，C表示焦糖化，DHMF表示羟甲基糠醛降解。

在检测到的8种醇类化合物中，3-甲基-1-丁醇和苯乙醇在葡萄籽超微粉强化饼干中的相对含量随着葡萄籽超微粉添加比例的增加而显著提高，其余6种醇类化合物（1-戊醇、1-己醇、1-辛烯-3-醇、1-庚醇、2-乙基-1-己醇、苯甲醇）均是在对照组饼干中相对含量最高。产生以上差异的原因可能是因为葡萄籽超微粉中3-甲基-1-丁醇和苯乙醇相对含量较高。已有研究表明，3-甲基-1-丁醇在小麦发酵面包的感官品评中与面包的风味呈正相关^[31]，而苯乙醇可以为焙烤食品贡献类似蜂蜜的香气。可以看出，葡萄籽超微粉的添加可以丰富饼干麦芽香和蜂蜜味。

在3种饼干中，均可检测到8种醛类化合物。其中，己醛主要呈现出花香、果香和草本香^[32]，是典型的亚油酸和花生四烯酸的氧化产物，它通常被视为脂质氧化的标记物。Strecker醛可能形成于原料前体物的加热过程中，含有二羧基 α -氨基酸化合物的氧化脱氨脱羧反应。2-甲基丙醛、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、甲硫基丙醛、苯甲醛、苯乙醛，这6种Strecker

醛可能分别来自于缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、蛋氨酸和苯丙氨酸^[30,32-33]。其中, 3-甲基丁醛具有麦芽、油脂、巧克力香气^[26]。在Strecker醛类中相对含量最高, 这与Rega等^[28]的研究结果一致。甲硫基丙醛贡献了泥土味和类似马铃薯味, Zehentbauer等^[34]发现该化合物为烘烤香的贡献者。虽然浓度低, 但因其具有较低的检测阈值而极易被检测到^[31]。苯乙醛是另一种常见的Strecker降解产物, 具有蜂蜜、玫瑰花香气^[32]。苯甲醛的相对含量比苯乙醛高, 赋予了饼干扁桃仁和坚果的味道, 也被认为是樱桃和扁桃仁中的重要风味化合物^[35]。其中, 2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、甲硫基丙醛和苯乙醛Strecker醛在强化饼干中的相对含量均高于对照组, 这一现象与Pasqualone等^[20]的研究结果相似, 他们将这一现象解释为高pH值会影响美拉德一系列反应, 进而导致Strecker醛有所增加。从结果可以看出, 3种饼干中2-甲基丙醛的相对含量没有明显差异, 而2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、己醛、甲硫基丙醛、苯乙醛随着葡萄籽超微粉添加量增加而增加, 赋予曲奇饼干该类化合物特有的香气。

曲奇中共检测到的11种酮类化合物中, 2-庚酮和3-羟基-2-丁酮在添加比例为10%的强化饼干中相对含量最高, 二者在葡萄籽超微粉中本身相对含量较高, 因而在饼干中的浓度呈现了量效关系。2,3-戊二酮、甲基壬基甲酮的相对含量在3种饼干中变化不显著, 其余的酮类物质的相对含量均随着葡萄籽超微粉添加而降低。Sobhym等^[33]曾报道, 当饼干中添加5%的大豆分离蛋白时, 油脂衍生的挥发性成分(醛、酮、醇)含量有明显的升高, 但当大豆分离蛋白用量超过10%, 这些物质的含量出现明显的下降, 这可能是由于美拉德反应产生的中间产物具有清除自由基功能, 进而阻止了自由基反应的传播。也可能因为葡萄籽超微粉中存在大量原花青素, 同样具有清除自由基的功能^[1]。饼干中的二酮类化合物是糖类降解产物, 其中, 2,3-丁二酮(双乙酰)具有奶油、果香、类似焦糖味, 赋予了饼干积极的风味特性^[36]。2,3-戊二酮具有奶油、焦糖香气, 并带有坚果香。

乙酸是美拉德反应中糖类的降解产物^[37], 同时其也来源于微生物代谢, 在原料混合、面团制作过程中均有形成, 加水会促进它的形成^[27]。酿酒葡萄籽中存在乙醇, 经氧化变为乙酸^[20], 因此其在强化饼干中含量更高。乙酸在小麦和黑麦面包中是重要的风味化合物, 也是一种风味强化剂。尽管短链有机酸($C_2 \sim C_5$)只占可滴定酸的1%, 其在面包的风味上可以起决定性的作用, 因为其在发酵过程中产生的量更大, 为面包带来更加吸引人的强烈的风味。相反, 短链异位酸则会给面包的风味带来负面影响^[36]。强化饼干中乙酸、3-甲基丁酸的相对含量均有增加, 这可能与葡萄籽超微粉中二者相对含量较高有关。

酯类化合物因高挥发性会在焙烤过程中大量损失^[31], 因而在曲奇饼干中仅检测到 γ -丁内酯, 该化合物是分布最广泛的 γ -内酯, 拥有甜的焦糖香。当添加比例达到10%时, 该物质相对含量显著降低, 这与Sobhym等^[33]的研究结果类似, 他们将大豆分离蛋白添加到饼干中, 结果发现当添加量为10%~20%时, 内酯化合物的含量下降很多。

呋喃类物质是碳水化合物热降解重排的产物^[38]。在本实验条件下检测出的6种呋喃类物质中, 其中糠醛的相对含量最高, 这与Sobhym^[33]和Pasqualone^[20]等的研究结果吻合, 其所提供的风味为烤面包和扁桃仁味。糠醇、2-戊基呋喃, 2-乙酰基呋喃、5-甲基糠醛、2-甲基四氢呋喃-3-酮分别为饼干贡献焦糖香、果香、烤香、坚果香、甜味。其中, 糠醇是相对含量第2大的呋喃化合物, 2-戊基呋喃是不饱和脂肪酸的氧化和/或热降解产物, 在烹调油、大米、面包、蛋糕等食品中均有发现^[26,35,39]。

吡嗪类化合物是典型的美拉德反应产物, 此类化合物因在热加工谷物中贡献烘烤香、坚果香而受到关注^[33]。这类化合物可以强烈地影响面包、蛋糕、饼干的香气^[26]。本研究中共检测出13种吡嗪化合物, 其中2-甲基吡嗪的相对含量最高。与对照相比2,6-二甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、6-甲基-2-乙基吡嗪这3种化合物在强化饼干中的相对含量有所提高, 吡嗪、2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2-乙基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪这6种物质相对含量随着超微粉碎葡萄籽粉添加比例的升高而有所下降, 其余几种烷基吡嗪的相对含量并没有显著性变化。这种现象可以解释为, 虽然添加的葡萄籽超微粉并没有吡嗪类香气物质, 但它是一种复杂的体系, 含有大量的膳食纤维、蛋白质、原花青素等成分, 其中蛋白质会通过影响结合态氨基酸的水解或者脱氨基作用直接影响美拉德反应速率^[33]。尽管所有的吡嗪化合物都可以提供烘烤香, 2,6-二甲基吡嗪、三甲基吡嗪、乙基吡嗪和6-甲基-乙基吡嗪可能是最重要的贡献者^[32]。

吡咯类化合物形成于非酶褐变反应中, 这类化合物的香气特征通常被描述为类似爆米花香气。在含硫化合物中, 相对含量最多的是二甲基二硫, 它是一个重要的风味化合物, 来自蛋氨酸分解, 在谷物和加热产品(可可粉、热牛奶、麦芽和烹饪过的蔬菜)中均有发现^[27]。2-乙酰基噻唑的相对含量仅次之, 它具有爆米花香气, 在蛋糕产品中也曾发现^[26]。

2.4 感官品评结果

如表4所示, 除颜色外所有指标的得分与对照饼干得分均无显著性差异($P>0.05$)。添加比例为5%的饼干在颜色方面的得分(7.30)与对照组(8.05)有显著性差异($P<0.05$), 而添加比例10%(7.60)的饼干与添加比例5%或对照组差异并不显著($P>0.05$)。在外观方面的得分与颜色方面的趋势一致(先降低后升高),

这可能由于外观在某种程度上会受到颜色的影响。这与 Ajila^[17]、Devinder^[18]、Sudha^[40]等的研究结果相似,当向饼干中添加土豆皮膳食纤维、芒果皮粉以及不同的谷物时,随着添加比例的增加,均会呈现暗度增加以及表面的光滑度降低。在本研究中,添加比例为10%时,颜色得分有所提高,这可能是因为此时饼干颜色趋于巧克力色,因而赢得了消费者喜欢。当葡萄籽超微粉添加比例超过10%时,饼干会产生颗粒感,并且会有苦涩感^[17],这也是组织结构方面得分逐渐降低的原因。而在风味方面可以看出,添加比例为5%时得分(7.55)最高,添加比例10%(7.45)次之,而对照组的得分(7.40)最低。这与 Zatica等^[19]的结果类似,向饼干中添加苹果皮渣可以为产品贡献果香。此结果也可以与GC-MS结果相呼应,葡萄籽超微粉的添加可以为饼干带来更加浓郁的烘烤香,增加了消费者对其风味的喜爱。在整体接受度中,虽然添加葡萄籽超微粉会导致得分下降,但并不显著,说明添加比例在10%以内,均可被消费者接受。

表4 葡萄籽超微粉强化饼干感官品评结果

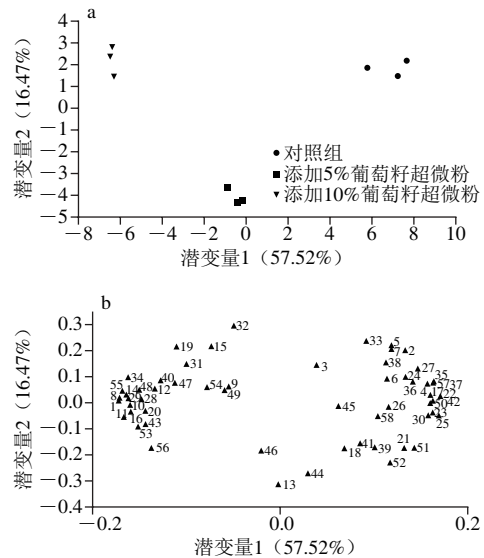
Table 4 Sensory evaluation results of cookies with grape seed powders

指标	感官评分		
	对照组	添加5%葡萄籽超微粉	添加10%葡萄籽超微粉
颜色	8.05 ^a ±1.00	7.30 ^b ±0.98	7.60 ^{ab} ±0.75
外观	8.10 ^a ±0.85	7.65 ^a ±1.04	7.85 ^a ±0.88
风味	7.40 ^a ±0.94	7.55 ^a ±0.89	7.45 ^a ±0.94
结构	7.95 ^a ±0.89	7.65 ^a ±0.75	7.40 ^a ±1.05
曲奇饼干整体接受度	7.80 ^a ±0.83	7.65 ^a ±0.75	7.55 ^a ±0.76

2.5 曲奇饼干特征香气成分PLS-DA

PLS-DA是一种集主成分分析、典型相关分析和多元回归分析的基本功能为一体多元统计方法,分析过程中可以消除众多化学信息中相互重叠的部分,使得分析数据更加准确可靠^[41]。采用PLS-DA对3种曲奇饼干GC-MS结果进行分析,这个模型特点在于,其可以得到每种曲奇饼干的特征香气成分并使其可视化^[42]。本实验目的在于通过它们的特征香气成分区别样品种类,探究葡萄籽超微粉的添加对曲奇饼干香气带来的影响。样品中第1、2潜在变量的分布如图2所示,其中第1潜在变量占总变量的57.52%,第2潜在变量占总变量的16.47%,前2个潜在变量占总变量的73.99%,基本可以表征所涉及化学成分的大部分信息,3种饼干可以很好地进行区分。对照中的特征香气成分为苯甲醇(7)、2-壬酮(24)、2-乙酰基呋喃(33)、2-甲基吡嗪(38)等,这几种物质可以为产品带来花香、奶酪味、香脂味、烘烤香/坚果味。相比而言,添加比例为5%的饼干则增加了烷基吡嗪类化合物,包括2-乙基-5-甲基吡嗪(44)、2-乙基-3-甲基吡嗪(46)。许多研究已经表明,大量氨基酸容易与糖类反应生成烷基吡嗪^[33]。而饼干中的氨基酸除来自原

料鸡蛋外,葡萄籽超微粉中也含有大量的蛋白质,可以为烷基吡嗪的合成提供前体物质。在添加比例为10%的曲奇饼干中,随着添加量的增加,苯甲醛(15)、2-庚酮(19)、2-戊基呋喃(31)、糠醛(32)、2,6-二甲基吡嗪(40)等物质所占的比例有所增加,成为此种曲奇饼干香气的标志性化合物,这些物质分别贡献了苦杏仁味、香蕉味、水果味/青草味、面包味以及坚果味。综上,普通曲奇饼干的香气主要呈现奶油香坚果味。当添加比例为5%时,烘烤香比较浓郁。当添加比例达到10%时,曲奇饼干整体风味较为复杂,包括苦杏仁味、香蕉味、水果味/青草味、面包味以及坚果味,这可能也是感官品评中添加比例为5%的饼干得分最高的原因。



a. 曲奇饼干香气成分PLS-DA二维得分图; b. 曲奇饼干香气成分PLS-DA权重图; 图2b中序号与表3中所列一致。

图2 PLS-DA组成变量的权重得分图

Fig. 2 Weighted score plot of PLS-DA composition variables

3 结论

超微粉碎处理可以将葡萄籽粉碎至(9.83±0.51) μm(D50),超微粉碎后,颗粒的尺寸减小且趋于统一,颗粒的组织结构发生改变,细胞内容物流出,葡萄籽超微粉的香气物质相对含量得以显著提高。葡萄籽超微粉添加至饼干后,与对照饼干相比香气种类并未发生改变,但每种香气成分的相对含量发生了变化,进而导致不同添加比例的饼干整体香气存在差异。通过PLS-DA分析可知,普通曲奇饼干的香气主要呈现奶油香坚果味。添加比例为5%时,烘烤香比较浓郁。当添加比例达到10%时,曲奇饼干整体风味较为复杂,包括苦杏仁味、香蕉味、水果味/青草味、面包味以及坚果味。感官品评实验结果可以看出,葡萄籽超微粉的添加可以为饼干带来可感知的变化,添加比例在10%以内,均可被消费者接受。

酿酒工业副产物开发利用,不仅可以提高产品的附加价值,而且可以缓解其所带来的环境压力。将超微粉碎技术融入到食品加工过程中,不仅在终端产品中不会残留任何有机溶剂,而且会将葡萄籽粉中的有益成分得以保留,甚至一些细胞内物质得以充分释放,还可以提高产品的香气和整体质量,满足消费者对健康、功能性产品的需求。

参考文献:

- [1] NOWSHEHRI J A, BHAT Z A, SHAH M Y. Blessings in disguise: bio-functional benefits of grape seed extracts[J]. Food Research International, 2015, 77: 333-348. DOI:10.1016/j.foodres.2015.08.026.
- [2] ARVANITOYANNIS I S, LADAS D, MAVROMATIS A. Potential uses and applications of treated wine waste: a review[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2006, 41(5): 475-487. DOI:10.1111/j.1365-2621.2005.01111.x.
- [3] ZHU F, DU B, ZHENG L, et al. Advance on the bioactivity and potential applications of dietary fibre from grape pomace[J]. Food Chemistry, 2015, 186: 207-212. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.07.057.
- [4] MURGA R, RUIZ R, BELTRÁN S, et al. Extraction of natural complex phenols and tannins from grape seeds by using supercritical mixtures of carbon dioxide and alcohol[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(8): 3408-3412. DOI:10.1021/jf9912506.
- [5] LUTTERODT H, SLAVIN M, WHENT M, et al. Fatty acid composition, oxidative stability, antioxidant and antiproliferative properties of selected cold-pressed grape seed oils and flours[J]. Food Chemistry, 2011, 128(2): 391-399. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.03.040.
- [6] BEVERIDGE T H J, GIRARD B, KOPP T, et al. Yield and composition of grape seed oils extracted by supercritical carbon dioxide and petroleum ether: varietal effects[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(5): 1799-1804. DOI:10.1021/jf040295q.
- [7] SPRANGER I, SUN B, MATEUS A M, et al. Chemical characterization and antioxidant activities of oligomeric and polymeric procyanidin fractions from grape seeds[J]. Food Chemistry, 2008, 108(2): 519-532. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.11.004.
- [8] MAIER T, SCHIEBER A, KAMMERER D R, et al. Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants[J]. Food Chemistry, 2009, 112(3): 551-559. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.06.005.
- [9] YANG Y, JI G, XIAO W, et al. Changes to the physicochemical characteristics of wheat straw by mechanical ultrafine grinding[J]. Cellulose, 2014, 21(5): 3257-3268. DOI:10.1007/s10570-014-0381-5.
- [10] ZHAO X Y, AO Q, YANG L W, et al. Application of superfine pulverization technology in biomaterial industry[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2009, 40(3): 337-343. DOI:10.1016/j.jtice.2008.10.001.
- [11] ZHU F M, DU B, LI J. Effect of ultrafine grinding on physicochemical and antioxidant properties of dietary fiber from wine grape pomace[J]. Food Science and Technology International, 2014, 20(1): 55-62. DOI:10.1177/1082013212469619.
- [12] ZHU F, DU B, XU B. Superfine grinding improves functional properties and antioxidant capacities of bran dietary fibre from Qingke (hull-less barley) grown in Qinghai-Tibet Plateau, China[J]. Journal of Cereal Science, 2015, 65: 43-47. DOI:10.1016/j.jcs.2015.06.006.
- [13] 胥佳, 魏嘉颐, 李锦麟, 等. 超微粉碎处理对葡萄籽中原花青素和脂肪酸成分的影响[J]. 中国农学通报, 2011, 27(17): 92-97.
- [14] 高虹, 史德芳, 何建军, 等. 超微粉碎对香菇柄功能成分和特性的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(5): 40-43. DOI:10.7506/spkx1002-6300-201005010.
- [15] 张小利, 夏春燕, 王慧清, 等. 超微粉碎对香菇多酚组成及抗氧化活性的影响[J]. 食品科学, 2015, 36(11): 42-49. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201511009.
- [16] 姚秋萍, 马亚丽, 李健, 等. 超微粉碎技术对油菜花粉中槲皮素和山奈素溶出率的影响[J]. 食品科学, 2009, 30(6): 43-45. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2009.06.004.
- [17] AJILA C M, LEELAVATHI K, PRASADA R U J S. Improvement of dietary fiber content and antioxidant properties in soft dough biscuits with the incorporation of mango peel powder[J]. Journal of Cereal Science, 2008, 48(2): 319-326. DOI:10.1016/j.jcs.2007.10.001.
- [18] DEVINDER D, MONA M, HRADESH R. Physico-chemical characteristics of dietary fibre from potato peel and its effect on organoleptic characteristics of biscuits[J]. Journal of Agricultural Engineering, 2012, 49(4): 25-32.
- [19] ZLATICA K, JOLANA K, MICHAL M, et al. Effect of apple pomace powder addition on farinographic properties of wheat dough and biscuits quality[J]. Chemical Papers, 2014, 68(8): 1059-1065. DOI:10.2478/s11696-014-0567-1.
- [20] PASQUALONE A, BIANCO A M, PARAADISO V M, et al. Physico-chemical, sensory and volatile profiles of biscuits enriched with grape marc extract[J]. Food Research International, 2014, 65: 385-393. DOI:10.1016/j.foodres.2014.07.014.
- [21] YAO Y, PAN S, FAN G, et al. Evaluation of volatile profile of Sichuan dongcai, a traditional salted vegetable, by SPME-GC-MS and E-nose[J]. Food Science Technology, 2015, 64(2): 528-535. DOI:10.1016/j.lwt.2015.06.063.
- [22] NOOR A A A, MOHAMAD N A Y, HO L H. Physicochemical and organoleptic properties of cookies incorporated with legume flour[J]. International Food Research Journal, 2012, 19(3): 2661-2668.
- [23] RAJKHOWA R, WANG L, WANG X. Ultra-fine silk powder preparation through rotary and ball milling[J]. Powder Technology, 2008, 185(1): 87-95. DOI:10.1016/j.powtec.2008.01.005.
- [24] ZHAO X Y, ZHU H, ZHANG G, et al. Effect of superfine grinding on the physicochemical properties and antioxidant activity of red grape pomace powders[J]. Powder Technology, 2015, 286: 838-844. DOI:10.1016/j.powtec.2015.09.025.
- [25] LASEKAN O, ABBAS K. Analysis of volatile flavour compounds and acrylamide in roasted Malaysian tropical almond (*Terminalia catappa*) nuts using supercritical fluid extraction[J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48(8/9): 2212-2216. DOI:10.1016/j.fct.2010.05.050.
- [26] MATSAKIDOU A, BLEKAS G, PARASKEVOPOULOU A. Aroma and physical characteristics of cakes prepared by replacing margarine with extra virgin olive oil[J]. Food Science and Technology, 2010, 43(6): 949-957. DOI:10.1016/j.lwt.2010.02.002.
- [27] PASQUALONE A, PARADISO V M, SUMMO C, et al. Influence of drying conditions on volatile compounds of pasta[J]. Food and Bioprocess Technology, 2014, 7(3): 719-731. DOI:10.1007/s11947-013-1080-1.
- [28] REGA B, GUERARD A, DELARUE J, et al. On-line dynamic HS-SPME for monitoring endogenous aroma compounds released during the baking of a model cake[J]. Food Chemistry, 2009, 112(1): 9-17. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.05.028.

- [29] POINOT P, ARVISENET G, GRUA P J, et al. Influence of formulation and process on the aromatic profile and physical characteristics of bread[J]. *Journal of Cereal Science*, 2008, 48(3): 686-697. DOI:10.1016/j.jcs.2008.03.002.
- [30] MAIRE M, REGA B, CUVELIER M E, et al. Lipid oxidation in baked products: impact of formula and process on the generation of volatile compounds[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(4): 3510-3518. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.06.039.
- [31] BIANCHI F, CARERI M, CHIAVARO E, et al. Gas chromatographic-mass spectrometric characterisation of the Italian protected designation of origin "Altamura" bread volatile profile[J]. *Food Chemistry*, 2008, 110(3): 787-793. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.02.086.
- [32] POZOBAYÓN M A, RUÍZRODRÍGUEZ A, PERNIN K A, et al. Influence of eggs on the aroma composition of a sponge cake and on the aroma release in model studies on flavored sponge cakes[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(4): 1418-1426. DOI:10.1021/jf062203y.
- [33] SOBHAYM M, HODAHM F, BEKHIT M A, et al. Effect of substitution of soy protein isolate on aroma volatiles, chemical composition and sensory quality of wheat cookies[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2009, 44(9): 1705-1712. DOI:10.1111/j.1365-2621.2009.01978.x.
- [34] ZEHENTBAUER G, GROSCH W. Crust aroma of baguettes I. Key odorants of baguettes prepared in two different ways[J]. *Journal of Cereal Science*, 1998, 28(1): 81-92. DOI:10.1006/jcsc.1998.0184.
- [35] CHO S, KAYS S J. Aroma-active compounds of wild rice (*Zizania palustris* L.)[J]. *Food Research International*, 2013, 54(2): 1463-1470. DOI:10.1016/j.foodres.2013.09.042.
- [36] MARTINEZANAYA M A. Enzymes and bread flavor[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1996, 44(9): 2469-480. DOI:10.1021/jf960020d.
- [37] DAVIDEK T, GOUÉZEC E, DEVAUD S, et al. Origin and yields of acetic acid in pentose-based maillardreaction systems[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2008, 1126: 241-243. DOI:10.1196/annals.1433.053.
- [38] MORINI G, MAGA J A. Volatile compounds in roasted and boiled Chinese chestnuts (*Castanea molissima*)[J]. *Food Science and Technology*, 1995, 28(6): 638-640. DOI:10.1016/0023-6438(95)90014-4.
- [39] OVERTON S V, MANURA J J. Analysis of volatile organics in cooking oils by thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1995, 43(5): 1314-1320. DOI:10.1021/jf00053a036.
- [40] SUDHA M L, VETRIMANI R, LEELAVATHI K. Influence of fibre from different cereals on the rheological characteristics of wheat flour dough and on biscuit quality[J]. *Food Chemistry*, 2007, 100(4): 1365-1370. DOI:10.1016/j.foodchem.2005.12.013.
- [41] 唐军, 廖享, 童红, 等. 基于气质与PLS-DA对新疆薰衣草精油判别分析[J]. *计算机与应用化学*, 2014, 31(6): 701-704. DOI:10.11719/com.app.chem20140613.
- [42] LEDAUPHIN J, LE M C, BARILLIE D R, et al. Differences in the volatile compositions of French labeled brandies (Armagnac, Calvados, Cognac, and Mirabelle) using GC-MS and PLS-DA[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(13): 7782-7793. DOI:10.1021/jf9045667.