

基于SPME-GC-MS和电子鼻分析方法分析 薏仁饮料贮藏过程风味化合物变化

赵泽伟, 丁筑红*, 许培振, 顾苑婷, 丁小娟
(贵州大学酿酒与食品工程学院, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 采用固相微萃取-气相色谱-质谱和电子鼻分析技术, 通过相对气味活度值 (relative odor activity value, ROAV)、主成分分析和聚类分析方法, 对薏仁饮料保温贮藏过程中风味化合物、风味变化特征进行研究。结果表明: 37 °C贮藏35 d, 样品共检测出39种主要的挥发性化合物, 醛、醇、酮、烃、酯类化合物相对含量随贮藏时间延长而增加; 贮藏期间ROAV不小于1的关键风味化合物有9种, 按贡献度大小依次为1-辛烯-3-醇、壬醛、3-甲基丁醛、己醛、辛醛、2-甲基丁醛、1-戊醇、辛醇、1-己醇; 薏仁油脂氧化产生的醛、酮、酸和醇等挥发性化合物是薏仁饮料风味的主要成分; 采用主成分分析及聚类分析能有效区分不同贮藏时间薏仁饮料, 主成分分析显示样品贮藏初期和贮藏中后期的数据无重叠, 其挥发性化合物存在差异, 聚类分析结果将不同贮藏时间样品分为6类, 区分效果较好; 通过主成分分析、ROAV和挥发性化合物相对含量变化, 由此判定薏仁饮料贮藏期间品质劣变的特征性化合物为壬醛、己醛、辛醛、1-辛烯-3-醇。

关键词: 薏仁饮料; 固相微萃取-气相色谱-质谱联用; 电子鼻; 主成分分析; 聚类分析

Change of Flavor Compounds in Coix Seed Beverage during Storage Analyzed by SPME-GC-MS and Electronic Nose

ZHAO Zewei, DING Zhuhong*, XU Peizhen, GU Yuanting, DING Xiaojuan
(School of Liquor and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The change of flavor compounds in coix seed beverage during constant-temperature storage was investigated using solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS) and an electronic nose system. The key flavor compounds were identified by their relative odor activity value (ROAV). Principal component analysis (PCA) and cluster analysis (CA) were applied to discriminate between samples stored for different periods. The results showed that after storage at 37 °C for 35 d, a total of 39 major volatile compounds were detected in coix seed beverage. The relative contents of aldehydes, alcohols, ketones, hydrocarbons and esters were increased with storage time. 1-Octen-3-ol, nonanal, 3-methylbutanal, hexanal, octanal, 2-methylbutanal, 1-pentanol, octanol and 1-hexanol, with ROAV no less than 1, were the key odor compounds of coix seed beverage during storage. The volatile compounds of aldehydes, ketones, acids and alcohols, produced from the oxidation of coix seed oil, were the main flavor components of coix seed beverage. PCA and CA could clearly distinguish between coix seed beverages with different storage times, and the PCA plot showed no overlapping between the early and mid-late stages of storage and differences in volatile compounds. By CA analysis, the samples with different storage times were discriminated effectively and classified into six clusters. Based on PCA analysis, ROAV and the changes in the relative contents of volatile compounds, nonylaldehyde, hexanal, octanal, 1-octen-3-ol were the characteristic volatile compounds causing quality deterioration of coix seed beverage during storage.

Keywords: coix seed beverage; SPME-GC-MS; electronic nose; principle component analysis; cluster analysis

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201814041

中图分类号: TS275.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2018) 14-0276-06

引文格式:

赵泽伟, 丁筑红, 许培振, 等. 基于SPME-GC-MS和电子鼻分析方法分析薏仁饮料贮藏过程风味化合物变化[J]. 食品科学, 2018, 39(14): 276-281. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201814041. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2017-07-18

基金项目: 贵州省重大科技专项 (黔科合重大专项字[2014]6023)

第一作者简介: 赵泽伟 (1993—), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品科学与工程. E-mail: 2509405466@qq.com

*通信作者简介: 丁筑红 (1966—), 女, 教授, 硕士, 研究方向为农产品加工与质量安全. E-mail: gzdxzh@163.com

ZHAO Zewei, DING Zhuhong, XU Peizhen, et al. Change of flavor compounds in coix seed beverage during storage analyzed by SPME-GC-MS and electronic nose[J]. Food Science, 2018, 39(14): 276-281. (in Chinese with English abstract)
DOI:10.7506/spkx1002-6630-201814041. <http://www.spkx.net.cn>

薏苡仁 (*Coix lacryma-jobi* L. var. *mayuen* (Roman.) Stapf) 是1 a生或多年生的禾本科植物薏苡的干燥成熟种仁, 我国大部分省份都有种植^[1]。薏仁饮料是以薏仁为原料制得的一种谷物饮料, 薏苡仁含有丰富的脂肪酸, 主要为油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸^[2], 受到氧气、温度、光、热、微生物等作用在贮藏过程中发生水解或氧化产生氢过氧化物进一步分解为醛、酮、酸等化合物^[3], 从而导致薏仁饮料“苦哈味”的产生, 严重影响其产品感官品质及商品价值^[4]。

饮料挥发性化合物的种类和含量是评价其风味品质的重要指标。近年来, 气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 和电子鼻被用来分析果汁饮料的挥发性化合物^[5]。固相微萃取 (solid phase microextraction, SPME) 结合GC-MS、电子鼻和感官评价3种风味分析方法中, 电子鼻传感器能够更好区分风味化合物的特征差异^[6]; 同时, 通过SPME-GC-MS和电子鼻2种技术协同作用可达到更好的分析效果^[7]。此外, SPME-GC-MS技术也是分析油脂类食品氧化风味劣变物质的有效手段^[8]。

目前, 薏仁饮料研究主要在氧化处理对其品质和风味分析上^[9], 而关于薏仁饮料风味化合物成分研究较少, 本实验通过SPME-GC-MS和电子鼻技术, 结合主成分分析 (principal component analysis, PCA)、聚类分析 (cluster analysis, CA) 研究薏仁饮料贮藏过程中风味化合物的变化, 探讨引起薏仁饮料风味劣变的主要成分, 为科学合理控制薏仁饮料的脂质氧化, 提高其品质稳定性提供理论依据与技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料

薏仁米, 为兴仁白壳薏仁米, 由贵州鑫龙食品开发有限公司提供, 颗粒饱满, 乳白色有光泽, 具有正常薏仁米香味。

1.2 仪器与设备

08-2G智能恒温磁力搅拌器 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司; DH3600BII恒温培养箱 天津泰斯特仪器有限公司; HP6890/5975C GC-MS联用仪 美国安捷伦公司; 手动SPME进样器、萃取纤维头: 2 cm-50/30 μ m 二乙基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷 (divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS) StableFlex 美国Supelco公司; FOX4000电子鼻 法国Alpha M.O.S公司。

1.3 方法

1.3.1 薏仁饮料制备

采用许培振等^[9]的制备方法, 将薏仁米粉碎、过筛 (200目), 按照1:5 (g/mL) 的比例加水, 进行调浆, 过胶体磨处理, 浆液过3层纱布去除固体残留物, 得到粗浆。按照蔗糖5%、黄原胶0.07%、单硬脂酸甘油酯0.2%、阿拉伯胶0.05%和去离子水74.68%的比例混匀, 在70℃条件下加热搅拌溶解后与20%粗浆充分混合, 制得薏仁饮料, 用棕色饮料瓶进行灌装, 于121℃、15 min灭菌后冷却至室温, 备用。

1.3.2 薏仁饮料贮藏期间风味化合物分析

将制备的薏仁饮料样品标记后置于37℃的恒温电热培养箱中贮藏, 分别在0、7、14、21、28、35 d取样, 利用GC-MS分析薏仁饮料风味特征及挥发性化合物变化, 电子鼻分析薏仁饮料风味特征变化。

1.3.3 薏仁饮料挥发性化合物SPME-GC-MS

取样品约100 mL, 置于150 mL SPME仪采样瓶中, 磁力搅拌器65℃加热搅拌, 同时插入装有2 cm-50/30 μ m DVB/CAR/PDMS StableFlex纤维头的手动进样器, 顶空萃取30 min后取出, 快速移出萃取头并立即插入GC仪进样口 (温度250℃) 中, 热解吸3 min进样。

色谱柱: ZB-5MSI 5% Phenyl-95% DiMethylpolysiloxane弹性石英毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m); 升温程序: 柱温45℃, 保留2 min, 以4℃/min升温至220℃, 保持2 min; 汽化室温度250℃; 载气为高纯He (99.999%); 柱前压7.62 psi, 载气流量1.0 mL/min; 不分流进样; 溶剂延迟时间1.5 min。

电子电离源; 离子源温度230℃; 四极杆温度150℃; 电子能量70 eV; 发射电流34.6 μ A; 倍增器电压1 615 V; 接口温度280℃; 质量扫描范围20~450 u。

定性定量分析: 对总离子流图中的各峰经质谱计算机数据系统检索及核对NIST 2005和Wiley 275标准质谱图, 结合文献确定挥发性化学成分, 用峰面积归一化法测定各化学成分的相对含量。

1.3.4 薏仁饮料电子鼻分析

采用FOX4000型电子鼻自带的Alpha SOFTV12数据处理软件对数据进行采集、测量和分析^[10]。

准确移取4 mL薏仁饮料样品于10 mL的电子鼻专用顶空进样瓶中, 立即用PTFE/硅胶隔垫密封, 置于自动进样装置上检测, 分析检测的参数条件如表1所示, 每个样品重复3次。

表 1 电子鼻分析参数
Table 1 Electronic noise parameters

名称	参数条件	名称	参数条件
预热	70 ℃、20 min	进样瓶体积	10 mL
载气	高纯空气	样品体积	4 mL
流速	150 mL/min	获取时间	120 s
注射体积	1 mL	延滞时间	360 s
注射速率	1 mL/s	清洗时间	120 s
注射针温度	70 ℃		

1.3.5 相对气味活度值（relative odor activity value, ROAV）^[11]

使得对样品总体风味贡献最大的组分ROAV_{stan}为100, 各组分ROAV按下式计算:

$$ROAV_A \approx \frac{C_A}{C_{stan}} \times \frac{T_{stan}}{T_A} \times 100$$

式中: C_A、T_A分别为风味成分的相对含量/%和相对应的感觉阈值/(μg/kg); C_{stan}、T_{stan}分别为对样品总体风味贡献最大组分的相对含量/%和相对应的感觉阈值/(μg/kg)。

1.4 数据处理

采用Excel 2016软件对实验数据处理制图, 用SPSS (Version 20.0) 对实验数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 薏仁饮料贮藏期间挥发性化合物SPME-GC-MS检测结果

表 2 薏仁饮料贮藏期间挥发性成分及相对含量
Table 2 Changes in volatile components in coix seed beverage during storage

序号	类别	保留时间/min	物质名称	相对含量/%					
				贮藏0 d	贮藏7 d	贮藏14 d	贮藏21 d	贮藏28 d	贮藏35 d
1	醛类	2.62	3-甲基丁醛	0.18	ND	0.21	0.40	0.40	0.41
2		3.17	2-甲基丁醛	0.16	0.20	0.49	0.47	0.55	0.59
3		5.74	己醛	4.00	4.01	4.18	4.45	4.18	4.43
4		11.59	辛醛	ND	ND	ND	0.45	0.62	0.63
5	醛类	14.64	壬醛	4.08	4.87	4.26	4.21	4.57	4.71
6		17.65	癸醛	1.23	1.97	1.68	1.82	2.14	1.90
7		22.21	2-丁基-2-辛烯醛	4.72	5.31	5.75	4.45	ND	4.59
8	酮类	15.43	4-癸酮	1.04	1.15	ND	0.98	1.31	1.11
9		21.31	异胡椒酮	2.06	2.00	2.24	2.31	2.12	2.16
10	酸类	11.88	己酸	ND	0.72	1.21	2.68	2.71	2.84
11	醇类	5.17	1-戊醇	0.63	0.65	1.78	2.16	1.32	2.13
12		7.65	1-己醇	16.38	16.04	16.27	16.32	16.51	13.74
13		10.72	正庚醇	3.56	3.45	3.59	2.19	3.46	1.66
14		10.97	1-辛烯-3-醇	1.02	0.91	2.55	4.38	5.71	5.27
15		13.73	辛醇	11.82	11.81	11.92	13.25	12.66	13.11
16		16.69	1-壬醇	10.76	10.65	10.83	10.84	10.61	10.98
17		19.58	1-癸醇	1.25	2.51	1.51	0.75	2.45	2.93
18		3.76	正庚烷	0.17	0.16	0.18	0.17	0.18	0.18
19		5.67	辛烷	0.20	0.26	0.11	0.32	0.31	0.36
20		17.12	1-十二烯	1.97	0.89	ND	ND	ND	ND
21	烃类	17.34	十二烷	0.61	0.79	0.72	0.74	0.87	0.82

续表2

序号	类别	保留时间/min	物质名称	相对含量/%					
				贮藏0 d	贮藏7 d	贮藏14 d	贮藏21 d	贮藏28 d	贮藏35 d
22	烃类	19.62	5-十二烯	1.54	0.29	ND	ND	ND	ND
23		19.94	十三烯	2.95	2.27	1.15	1.27	ND	ND
24		20.14	十三烷	0.64	0.69	0.67	0.52	0.57	0.68
25		22.60	十四烯	2.88	2.24	1.72	ND	ND	ND
26		22.78	十四烷	1.45	1.81	1.50	1.61	1.63	1.63
27		25.28	十五烷	2.36	2.36	2.31	2.48	2.93	1.73
28		27.65	十六烷	2.73	2.91	2.92	2.65	2.89	2.90
29		29.91	十七烷	0.92	1.09	1.17	1.28	0.97	1.16
30		32.04	十八烷	ND	ND	ND	ND	ND	0.50
31		37.86	二十一烷	0.57	0.58	0.86	0.63	0.66	0.64
32	其他	8.22	2-正丁基呋喃	3.10	2.23	3.16	2.39	3.15	1.27
33		11.16	2-正戊基呋喃	13.64	13.51	13.68	13.37	13.39	13.11
34		25.70	2,6-二叔丁基对甲酚	0.37	0.34	ND	ND	ND	0.24
35		25.88	2,6-二叔丁基苯酚	ND	ND	0.21	ND	ND	0.37
36		32.61	肉豆蔻酸异丙酯	0.72	0.93	0.72	ND	0.73	0.72
37		35.95	棕榈酸乙酯	0.05	0.13	0.21	0.33	0.15	0.28
38		39.05	亚油酸乙酯	0.10	0.11	0.14	0.00	0.12	0.11
39		39.14	油酸乙酯	0.15	0.15	0.11	0.13	0.12	0.13

注: ND.未检出。

由表2可知, 薏仁饮料在贮藏期间的主要挥发性化合物为烯烃、烷烃、醇类、醛类、酮类、酸类等。其中醇、醛、酮、酸类是薏仁饮料贮藏期间风味劣变的关键风味化合物, 也是薏仁饮料脂氧化的主要化合物^[12]。贮藏28 d, 醇类物质相对含量达到52.72%, 包括6种饱和直链醇、1种不饱和醇(1-辛烯-3-醇), 醇类化合物主要是脂肪氧化、氨基酸还原和碳水化合物的代谢产生, 且醇类的阈值大多数较高, 对食品的风味贡献不明显^[13], 不饱和醇的阈值相对较低, 对风味贡献大。贮藏35 d, 醛类物质相对含量达到17.26%, 包括4种饱和直链醛、2种饱和支链醛、1种烯醛。壬醛、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、己醛、辛醛等化合物相对含量与贮藏时间成正比相关。其相对含量中壬醛(4.71%)>2-丁基-2-辛烯醛(4.59%)>己醛(4.43%), 醛类化合物是脂质降解产物, 在挥发性成分中相对含量高且阈值相对较低, 对样品整体风味形成贡献大, 这可能是薏仁饮料加工贮藏过程中出现“哈败味”原因之一^[14]。

2.2 薏仁饮料关键风味化合物的分析

采用ROAV筛选样品总体风味贡献最大的组分, ROAV越大的组分对样品总体风味的贡献也就越大, ROAV不小于1的组分为所分析样品的关键风味化合物, 0.1≤ROAV<1的组分对样品的总体风味具有重要的修饰作用^[15]。

由于饱和烷烃类物质感觉阈值高, 一般不易引起明显嗅感^[16], 因而主要探讨醇、醛、酮、酸类对薏仁饮料贮藏期间风味劣变贡献度较大的挥发性化合物^[17]。通过计算各相关组分的ROAV, 结果见表3。

表3 薏仁饮料贮藏期间主要挥发性风味化合物分析结果
Table 3 Changes in relative contents of major volatile components of coix seed beverage during storage

序号	类别	物质名称	贮藏35 d 相对含量/%	感觉阈值/ ($\mu\text{g/kg}$)	参考 文献	ROAV
1		3-甲基丁醛	0.41	0.20	[18]	38.710
2		2-甲基丁醛	0.59	1.00	[18]	11.101
3		己醛	4.43	4.50	[18]	18.668
4	醛类	辛醛	0.63	0.70	[19]	17.024
5		壬醛	4.71	1.00	[18]	89.374
6		癸醛	1.90			ND
7		2-丁基-2-辛烯醛	4.59			ND
8	酮类	4-癸酮	1.11			ND
9		异胡椒酮	2.16			ND
10	酸类	己酸	2.84	3 000.00	[18]	0.018
11		1-戊醇	2.13	15.00	[20]	2.688
12		1-己醇	13.74	250.00	[21]	1.043
13		正庚醇	1.66	330.00	[18]	0.095
14	醇类	1-辛烯-3-醇	5.27	1.00	[18]	100
15		辛醇	13.11	110.00	[18]	2.262
16		1-壬醇	10.98			ND
17		1-癸醇	2.93			ND

注: ND.因为无法查到该化合物的感觉阈值而未作分析。

如表3所示,对主要挥发性化合物的嗅感特征分析,醛类物质由于阈值很低,在薏仁饮料中呈味强度大^[22]。5~9个碳原子的直链饱和/不饱和醛具有青香、油香、脂香气息,10~12个碳原子时具有柠檬味和橘皮味^[23]。己醛具有油脂和青草气,高浓度时有酸败、令人作呕的气味,可能是由 $n-6$ 多不饱和脂肪酸氧化产生^[24]。壬醇带有明显的玫瑰、橙子香气,并伴有油脂气息^[25]。庚醛具有强烈和不愉快的粗糙刺鼻的油脂气味,辛醛具有醛香、明显的脂肪和水果气味,微量时具有甜橙香气,略带脂肪气息^[26]。3-甲基丁醛挥发性较强,具有干果味、奶酪味和咸味^[27],在特定浓度时表现出腐臭味、汗臭味等刺激性气味^[28],1-辛烯-3-醇是一种亚油酸的氢过氧化物的降解产物,具有蘑菇、油脂味和干草香气^[29]。己酸具有油脂腥臭、汗臭的不愉快气息、辛辣的味道^[30]。另外6种组分因无法查到其相应的感觉阈值而未作具体分析。可知,对薏仁饮料贮藏期间ROAV不小于1影响较大的关键风味化合物有9种,贡献度顺序为1-辛烯-3-醇>壬醛>3-甲基丁醛>己醛>辛醛>2-甲基丁醛>1-戊醇>辛醇>1-己醇,油脂氧化产生的醛、酮和酸等挥发性化合物是薏仁饮料风味的主要成分,贮藏过程中氧化程度加剧也是引起薏仁饮料风味品质劣变的主要原因,这与傅静等^[31]对风味花生粉贮藏期间挥发性成分的研究结论相似。

2.3 薏仁饮料贮藏期间挥发性化合物PCA

采用PCA法^[32],可以清晰了解样品在不同贮藏期的挥发性成分间差异性及其相似性。37℃控温贮藏条件下,对不饱和脂肪酸氧化导致其出现“苦哈”味的主要醇、

醛、酮物质^[3]进行PCA,取特征值大于2,得到3个主成分,贡献率的方差百分比分别为PC1: 53.70%, PC2: 21.16%, PC3: 13.98%, 3个主成分的累计贡献率达到88.84%,可反映贮藏期间样品的大部分信息,同时主成分贡献率与ROAV不小于1的关键风味化合物贡献基本一致。从表4可以看出,对PC1贡献较大且高度正相关的化合物有己醛、辛醛、己酸、1-辛烯-3-醇、辛醇,其次是3-甲基丁醛、2-甲基丁醛,正庚醇载荷量为-0.814,与PC1高度负相关。对PC2贡献较大且相关性较好的化合物包括壬醛、癸醛、4-癸酮、1-癸醇。对PC3贡献大的物质为壬醛、2-丁基-2-辛烯醛、1-癸醇。这3个主成分与前面薏仁饮料贮藏过程中挥发性主要成分及相对含量之间结果一致。因此,取这3个主成分作为本研究数据分析的有效成分。

表4 薏仁饮料贮藏期间挥发性主成分
Table 4 Principal component scores of volatile components in coix seed beverage during storage

物质名称	主成分		
	PC1	PC2	PC3
3-甲基丁醛	0.886	-0.138	-0.370
2-甲基丁醛	0.887	-0.050	-0.118
己醛	0.911	-0.364	0.008
辛醛	0.937	0.259	-0.143
壬醛	0.226	0.708	0.623
癸醛	0.571	0.646	0.060
2-丁基-2-辛烯醛	-0.382	-0.674	0.580
4-癸酮	0.233	0.653	0.015
己酸	0.971	0.122	-0.135
1-戊醇	0.838	-0.471	-0.022
1-己醇	-0.574	0.090	-0.760
正庚醇	-0.814	0.289	-0.353
1-辛烯-3-醇	0.943	0.158	-0.250
辛醇	0.943	-0.097	-0.118
1-壬醇	0.492	-0.739	0.427
1-癸醇	0.277	0.676	0.598

主成分所包含的因子载荷系数综合反映出薏仁饮料贮藏期间主要挥发性风味化合物对各主成分的影响,初始因子负荷矩阵负荷越大,则主成分对该变量的代表性越强。

将样品各特征向量数据标准化后,取特征值大于3,各主成分得分如图1所示。贮藏35 d的薏仁饮料样品与PC1相关性最大,贮藏21 d样品与PC2相关性最大。因此,不同贮藏期间影响薏仁饮料风味的特征挥发物组成不同。在薏仁饮料贮藏中后期的挥发性风味化合物主要是壬醛、己醛、辛醛、己酸、1-辛烯-3-醇、辛醇、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、1-戊醇、4-癸酮等醛、酮、酸类化合物。其中1-辛烯-3-醇、壬醛、己醛、辛醛是引起薏仁饮料风味劣变的主要因素^[33-34],可能由于不饱和脂肪酸氧化分解产生风味劣变物质^[3]。

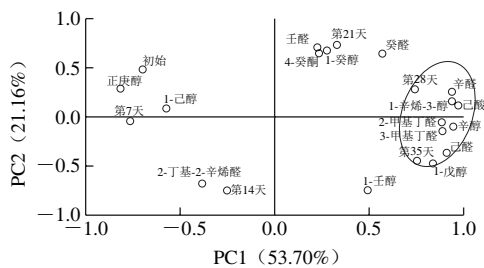


图1 薏仁饮料贮藏期间挥发性PCA载荷图

Fig. 1 PCA loading plot of volatile components in coix seed beverage during storage

2.4 薏仁饮料贮藏期间电子鼻检测PCA结果

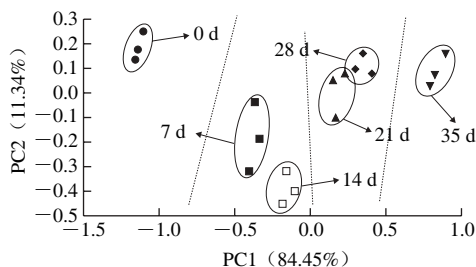


图2 薏仁饮料贮藏期间电子鼻检测PCA因子载荷图

Fig. 2 PCA loading plot of electronic nose data of coix seed beverage during storage

由图2可知,不同贮藏时间的薏仁饮料风味特征不同,且PC1和PC2的总贡献率达到95.79%,远大于85%,说明不同贮藏期间薏仁饮料样品之间风味是相互独立的^[35],分别解释了84.45%和11.34%的主成分变量,反映电子鼻检测到绝大部分原始信息。从PC2可以看出,呈现较好的单向趋势,且各贮藏期薏仁饮料间PC2载荷因子差异性较大,说明电子鼻可有效区分不同贮藏期间的薏仁饮料;在PC1上大致可将样品划分为4个区域,初始样品(贮藏0 d),贮藏7 d和贮藏14 d的样品,贮藏21 d和贮藏28 d的样品,贮藏35 d的样品,其中初始样品(贮藏0 d)与其他组样品间载荷距离较远,其他3个区域样品间载荷距离较近,说明贮藏前与贮藏后样品风味特征差异较大,反映出薏仁饮料在设计条件下贮藏风味品质不稳定。

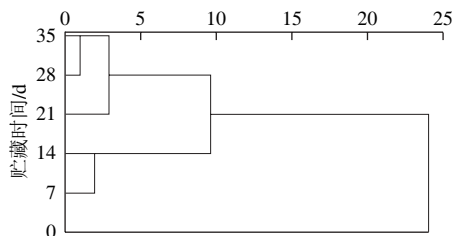


图3 薏仁饮料贮藏期间电子鼻检测CA

Fig. 3 Cluster analysis of electronic nose data of coix seed beverage during storage

从图3可知,根据组间平均距离法最终可将不同贮藏期的薏仁饮料分为6类,分别为初始样品,贮藏7 d样

品,贮藏14 d样品,贮藏21 d样品,贮藏28 d样品,贮藏35 d样品。不同贮藏期的薏仁饮料均被准确分类,这与PCA结果吻合,说明电子鼻CA能较好地地区分出不同贮藏期间的薏仁饮料样品,且层次关系更加明显。同时,也表明随着贮藏期的延长薏仁饮料的风味特征也不断发生明显变化。

3 结论与讨论

利用SPME-GC-MS、电子鼻技术以及ROAV,结合PCA与CA方法,对薏仁饮料贮藏35 d的挥发性成分相对含量变化进行研究得出,薏仁饮料贮藏期间共鉴定出39种挥发性化合物,对贮藏期间挥发性成分进行PCA,可以发现对样品整体风味贡献最大的为醛类、醇类、酸类和烃类化合物;ROAV不小于1的关键风味化合物有9种,按贡献度从大到小依次为1-辛烯-3-醇、壬醛、3-甲基丁醛、己醛、辛醛、2-甲基丁醛、1-戊醇、辛醇、1-己醇;通过PCA进一步分析,推断壬醛、己醛、辛醛、1-辛烯-3-醇为薏仁饮料贮藏期间品质劣变的特征性挥发物,使薏仁饮料中的油脂发生氧化,产生不利影响,如哈喇味^[36],电子鼻和GC-MS联用对薏仁饮料贮藏期间挥发性化合物进行检测、分析,同时PCA、CA能有效区分不同贮藏时间样品的品质变化。

薏仁饮料在贮藏过程中由于脂质氧化导致挥发性成分发生了很大变化,在贮藏后期醛、醇类化合物对饮料风味品质影响较大,总体品质呈现下降趋势,在薏仁饮料生产贮藏过程中对产品品质产生负面影响。因此添加活性物质清除脂质过氧化链式反应中产生的自由基,减少脂质过氧化反应链的长度,抑制油脂的自由基链式反应^[3,37],从而起到抗氧化效果。

参考文献:

- [1] LIM T K. Edible medicinal and non medicinal plants: volume 5, fruits[M]. London: Springer Science & Business Media, 2013.
- [2] 回瑞华, 侯冬岩, 郭华, 等. 薏米中营养成分的分析[J]. 食品科学, 2005, 26(8): 375-377. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2005.08.098.
- [3] VERARDO V, FERIOLI F, RICIPUTI Y, et al. Evaluation of lipid oxidation in spaghetti pasta enriched with long chain *n*-3 polyunsaturated fatty acids under different storage conditions[J]. Food Chemistry, 2009, 114(2): 472-477. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.09.074.
- [4] 李颜丽. 奶饮料软包装脂氧化影响研究与材料选用[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- [5] 王艳, 宋述尧, 张越, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分析东北油豆角挥发性成分[J]. 食品科学, 2014, 35(12): 169-173. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201412034.
- [6] WANG B, XU S, SUN D, et al. Application of the electronic nose to the identification of different milk flavorings[J]. Food Research International, 2010, 43(1): 255-262. DOI:10.1016/j.foodres.2009.09.018.

- [7] REINHARD H, SAGER F, ZOLLER O, et al. Citrus juice classification by SPME-GC-MS and electronic nose measurements[J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41(10): 1906-1912. DOI:10.1016/j.lwt.2007.11.012.
- [8] 傅静. 花生粉中油脂氧化及其货架期预测试验的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2016.
- [9] 许培振, 丁筑红, 王倩倩, 等. 不同抗脂氧化处理薏仁露饮料品质风味分析[J]. 食品科学, 2018, 39(5): 66-70. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201805010.
- [10] ZHOU X, WAN J, CHU L, et al. Identification of sulfur fumed *Pinelliae Rhizoma* using an electronic nose[J]. Pharmacognosy Magazine, 2014, 37(10): S135-S140. DOI:10.4103/0973-1296.127363.
- [11] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法: “ROAV”法[J]. 食品科学, 2008, 29(7): 370-374. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2008.07.082.
- [12] 杨凤仪, 卢红梅, 陈莉, 等. 薏仁米储藏过程中陈化机理的研究[J]. 保鲜与加工, 2016, 16(4): 48-55.
- [13] FRATINI G, LOIS S, PAZOS M, et al. Volatile profile of Atlantic shellfish species by HS-SPME GC/MS[J]. Food Research International, 2012, 48(2): 856-865. DOI:10.1016/j.foodres.2012.06.033.
- [14] WIDJAJA R, CRASKE J D, WOOTTON M, et al. Comparative studies on volatile components of non-fragrant and fragrant rice[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1996, 70(2): 151-161. DOI:10.1002/(SICI)1097-0010(199602)70:2<151::AID-JSFA478>3.0.CO;2-U.
- [15] 王彦蓉. 沙琪玛储存过程中风味变化及品质改善的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [16] GARCIA C, BERDAGUE J J, ANTEQUERA T, et al. Volatile compounds of dry cured Iberian ham[J]. Food Chemistry, 1991, 41(1): 23-32. DOI:10.1016/0308-8146(91)90128-B.
- [17] 王彦蓉, 丛懿洁, 崔春, 等. 固相微萃取与气质联用法分析沙琪玛储存过程中挥发性风味成分变化[J]. 现代食品科技, 2012, 28(2): 218-222. DOI:10.3969/j.issn.1673-9078.2012.02.022.
- [18] JOHN C. Flavor-base 2001 (Demo)[DB/OL]. <http://www.leffingwell.com/flavbase.htm>.
- [19] RYCHLIK M, SCHIEBERLE P, GROSCH W. Compilation of odor thresholds, odor qualities and retention indices of key food odorants[J]. Supportive Care in Cancer Official Journal of the Multinational Association of Supportive Care in Cancer, 1998, 13(1): 5-17.
- [20] MAARSE H. Volatile compounds in foods and beverages[M]. Florida: CRC Press, 1991.
- [21] Exposure limits and odor thresholds table[EB/OL]. http://www.ehs.neu.edu/laboratory_safety/chemical_hygiene/exposure_limits/.
- [22] SABIO E, VIDAL-ARAGON M C, BERNALTE M J, et al. Volatile compounds present in six types of dry-cured ham from south European countries[J]. Food Chemistry, 1998, 61(4): 493-503. DOI:10.1016/S0308-8146(97)00079-4.
- [23] FORSS D A. Odor and flavor compounds from lipids[J]. Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids, 1972, 13(4): 177-258. DOI:10.1016/0079-6832(73)90007-4.
- [24] VARLET V, KNOCKAERT C, PROST C, et al. Comparison of odor-active volatile compounds of fresh and smoked salmon[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(9): 3391-3401. DOI:10.1021/jf053001p.
- [25] 刘奇. 鲟鱼腥味物质特征及其与脂肪酸氧化的关系研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- [26] 林翔云. 香料香精辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [27] HINRICHSSEN L, PEDERSEN S B. Relationship among flavor, volatile compounds, chemical changes, and microflora in Italian-type dry-cured ham during processing[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995, 43(11): 2932-2940. DOI:10.1021/jf00059a030.
- [28] BERDAGUE J L, DENOYER C, QUERE J L L, et al. Volatile components of dry-cured ham[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1991, 39(7): 1257-1261. DOI:10.1021/jf00007a012.
- [29] LEDUC F, TOURNAYRE P, KONDOYAN N, et al. Evolution of volatile odorous compounds during the storage of European seabass (*Dicentrarchus labrax*)[J]. Food Chemistry, 2012, 131(4): 1304-1311. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.09.123.
- [30] DU X, PLOTTO A, BALDWIN E, et al. Evaluation of volatiles from two subtropical strawberry cultivars using GC-olfactometry, GC-MS odor activity values, and sensory analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(23): 12569-12577. DOI:10.1021/jf2030924.
- [31] 傅静, 徐学兵, 毕艳兰, 等. 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[J]. 现代食品科技, 2016, 32(12): 321-328. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.12.04911.2122.
- [32] CUI S, WANG J, YANG L, et al. Qualitative and quantitative analysis on aroma characteristics of ginseng at different ages using E-nose and GC-MS combined with chemometrics[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2015, 102: 64-77. DOI:10.1016/j.jpba.2014.08.030.
- [33] JOSEPHSON D B, LINDSAY R C, STUIBER D A. Variations in the occurrences of enzymically derived volatile aroma compounds in salt- and freshwater fish[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1984, 32(6): 1344-1347. DOI:10.1021/jf00126a031.
- [34] ROMEU-NADAL M, CHAVEZ-SERVIN J L, CASTELLOTE A I, et al. Oxidation stability of the lipid fraction in milk powder formulas[J]. Food Chemistry, 2007, 100(2): 756-763. DOI:10.1016/j.foodchem.2005.10.037.
- [35] 叶茵霜. 电子鼻技术在花生品质中的初步应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [36] SIKORSKI Z E, KOLAKOWSKA A. Chemical and functional aspects of food lipids[M]. Florida: CRC Press, 2002: 163-184.
- [37] CHOE E, MIN D B. Mechanisms of antioxidants in the oxidation of foods[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2009, 8(4): 345-358. DOI:10.1111/j.1541-4337.2009.00085.x.