

电子鼻结合气相色谱-质谱联用技术分析2种粗粮面包的挥发性风味成分

关天琪¹, 安玉红¹, 陈旭¹, 杨旭卉¹, 周靖¹, 吴志莎¹, 王胜威², 魏林^{1*}

(1. 贵州食品工程职业学院食品工程系, 贵州 贵阳 551400;

2. 海南大学食品学院, 海南 海口 570228)

摘要: 采用顶空固相微萃取与气相色谱-质谱联用技术(Headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)结合电子鼻(Electronic nose, E-nose)对薏仁红豆面包及传统红豆面包的挥发性物质进行区分和比较。2种面包中共检测出73种挥发性化合物, 包含醇类、醛类、酸类、酯类、烃类、杂环类等挥发性物质, 主要贡献风味的物质为醛类、醇类和酯类。主成分分析(Principal component analysis, PCA)和偏最小二乘判别分析(Partial least-squares discrimination analysis, PLS-DA)可以将2组面包较好地地区分, 各组之间的挥发性成分含量存在显著差异。薏仁红豆面包中的特征风味物质有16种, 较传统红豆面包风味来源更加广泛。相关性分析结果表明, 电子鼻的信号传感器与特征风味物质具有较好的相关性。HS-SPME-GC-MS联合E-nose可以阐明2种粗粮面包的挥发性成分的差异。

关键词: 薏仁米; 面包; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术; 电子鼻; 挥发性风味成分

中图分类号: TS 207.3; O 657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-9989(2023)03-0282-09

DOI: 10.13684/j.cnki.spkj.2023.03.030

Comparative Analysis of Volatile Flavor Components of Two Kinds of Coarse Grain Bread by Headspace Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Electronic Nose

GUAN Tianqi¹, AN Yuhong¹, CHEN Xu¹, YANG Xuhui¹, ZHOU Jing¹, WU Zhisha¹,

WANG Shengwei², WEI Lin^{1*}

(1. Department of Food Engineering, Guizhou Vocational College of Foodstuff Engineering, Guiyang 551400, China; 2. College of Food Science, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: The aim of this study was to analyze and discriminate the volatile flavor components of two kinds of coarse grain bread by headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) and electronic nose (E-nose). Totally 73 volatile compounds were identified from the two kinds of bread, included alcohols, aldehydes, acids, esters, hydrocarbons, heterocycles and so on.

收稿日期: 2022-09-19

*通信作者

基金项目: 贵州省教育厅贵州省高等学校特色重点实验室研究项目(黔教合KY[2020]013)。

作者简介: 关天琪(1989—), 女, 黑龙江人, 硕士, 讲师, 研究方向为食品加工。



The main flavor contributors were aldehydes, alcohols and esters. Principal component analysis (PCA) and partial least-squares discrimination analysis (PLS-DA) could well distinguish the two groups of bread, and there were significant differences in the content of volatile components between the groups. There are 16 kinds of characteristic flavor substances in coix seed red bean bread, which is more extensive than traditional red bean bread. The signal sensors were correlated with characteristic flavor substances. HS-SPME-GC-MS combined with E-nose can clarify the difference of volatile components between two kinds of coarse grain bread.

Key words: coix seed; bread; headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry; electronic nose; volatile flavor components

0 引言

随着居民对膳食结构的重视,粗粮因富含膳食纤维及其他营养物质,已成为粮食消费结构的重要组成部分^[1]。薏仁米是贵州特色农产品,有“世界禾本科植物之王”之称,为传统的药食两用功能性食品原料^[2],具有抗氧化^[3-4]、抗炎^[5]、抗肿瘤^[6]、降血脂^[7]等功效,其新产品开发已成为研究热点。为进一步丰富薏仁米精深加工产品,本研究将薏仁粉和红豆粉复配制成一种低热量、高纤维的低脂粗粮面包,产品既有面包的风味,又能满足营养和健康的需求。

风味是评价面包品质的重要指标,E-nose可模拟生物活体的嗅觉功能对样品整体风味信息进行分析,快速且灵敏度较高,但无法对挥发性成分定性、定量分析^[8];HS-SPME-GC-MS可广泛用于挥发性成分的定性和定量分析,二者结合使用,是目前食品中风味物质分析的主要方法^[9-10]。

前期研究表明,在面包中加入香菇粉和黑木耳粉,可以增强面包风味,并且能够减缓风味的流失速度^[11]。添加马铃薯粉可增加面包中烯烴类物质的相对含量和种类,改善面包风味的多样性^[12]。采用HS-SPME-GC-MS检测添加燕麦粉和橘络粉制得的面包,发现挥发性物质种类及风味优于空白对照组^[13]。添加不同的食源性物质对面包整体风味的影响多种多样,目前关于HS-SPME-GC-MS结合E-nose对薏仁面包挥发性成分分析的研究鲜有报道。

薏仁米经焙烤后会产生大量的风味成分^[14],本实验室前期研究发现添加13.60%的薏仁粉可以改善薏仁红豆面包的质地和风味,制成了色香味俱佳的特色粗粮代餐面包,但其风味物质基础尚不明确。本文以薏仁粉添加量为13.60%的薏仁红豆面包与未添加薏仁粉的传统红豆面包为研究对

象,采用HS-SPME-GC-MS结合E-nose技术,采用PCA和PLS-DA等方法全面分析薏仁红豆面包的挥发性风味化合物特征,以期确定薏仁红豆面包的特有香气成分,为深度开发“优质营养、健康美味、经济方便”的粗粮面包提供理论支持,也为薏仁米的深加工应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

薏仁米:贵州省兴仁市大荒坪村;红豆:当年新豆,贵州省兴仁市;高筋面粉:贵州华焙速达有限公司;酵母:安琪酵母股份有限公司;食盐:市售。

1.2 主要仪器与设备

AR-2140型电子天平:上海梅特勒-托利多仪器有限公司;SY0812智能电压力锅:浙江苏泊尔股份有限公司;WFB-HS0950破壁料理机:西屋厨房家电有限公司;SM2-25和面机、DC-36S冻藏醒发箱、SJ3电烤炉:新麦机械有限公司;PEN3电子鼻:德国Airsense公司;Trace1300-TSQ8000气相色谱质谱联用仪:美国Thermo Fisher Scientific公司;65 μ m聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯(PDMS/DVB)萃取纤维头:美国Supelco公司。

1.3 试验条件

1.3.1 薏仁红豆面包的制作 薏仁粉、红豆粉经高压蒸煮后烘干水分、打粉,过筛备用;加入高筋面粉、盐、酵母、水和制面团,直至形成面筋;将面团放入35 $^{\circ}$ C、湿度85%的醒发箱醒发40 min,分割成约80 g/个的小面团后,揉至圆球状,并排尽面团中的气体,制成面包坯。面包坯经二次醒发60 min后放入烤箱,打蒸汽4 s,上火220 $^{\circ}$ C,下火200 $^{\circ}$ C烤制15 min,冷却,制成薏仁红豆面包(简称YR,下同);对照组为高筋面粉取代薏仁粉制成的传统红豆面包(简称HD,下同)。

1.3.2 E-nose检测 分别取YR组与HD组样品2.0 g置于10 mL顶空瓶中, 加盖密封, 室温放置30 min, 插入E-nose探头吸取顶端空气进行分析。E-nose参数: 固定时间间隔1.0 s, 清洗时间120.0 s, 准备进样时间5.0 s, 测定时间60 s, 载气流速300 mL/min, 进样流量300 mL/min, 每次测定后将通道清零再进行第二轮的顶空进样, 每组样品测定4次, 选取58、59、60 s的数据进行PCA分析。E-nose传感器编号及对应敏感物质信息见表1^[15]。

表1 PEN3传感器性能描述

阵列序号	传感器名称	性能描述	备注
R1	W1C	芳香成分(苯类)	甲苯10 mL/m ³
R2	W5S	灵敏度大, 对氮氧化合物很灵敏	二氧化氮1 mL/m ³
R3	W3C	氨水、芳香成分灵敏(胺类)	苯10 mL/m ³
R4	W6S	主要对氨气有选择性(氢化物)	氨气100 mL/m ³
R5	W5C	烷烃芳香成分(短链烷烃)	丙烷1 mL/m ³
R6	W1S	对甲烷灵敏(甲基类)	甲烷100 mL/m ³
R7	W1W	对硫化物灵敏(无机硫化物)	硫化氢1 mL/m ³
R8	W2S	对乙醇灵敏(醇类)	一氧化碳100 mL/m ³
R9	W2W	芳香成分, 对有机硫化物灵敏	硫化氢1 mL/m ³
R10	W3S	对烷烃灵敏(长链烷烃)	甲烷10 mL/m ³

1.3.3 顶空固相微萃取(HS-SPME)条件 取YR组与HD组样品2.0 g摊置于20 mL SPME采样瓶中, 置于60 ℃恒温套管中平衡30 min, 用100 μm PDMS萃取头顶空萃取30 min, 在气相色谱进样口250 ℃下热解吸2 min进样, 采用GC-MS进行挥发性风味成分分析。

1.3.4 色谱条件 色谱柱: DB-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 升温程序: 50 ℃保持5 min, 然后以5 ℃/min的速率升至200 ℃, 最后以20 ℃/min的速率升至250 ℃, 保持10 min; 载气(He), 流速1.0 mL/min, 进样量0.5 μL; 不分流进样。

1.3.5 质谱条件 电子轰击(EI)离子源; 电子能量70 eV; 传输线温度280 ℃; 离子源温度230 ℃; 扫描范围m/z 50~450, 扫描速率1 scan/s。

1.4 数据分析与处理

对GC-MS各峰经MS计算机数据系统检索及核对NIST17谱库, 仅保留匹配度大于80%的挥发性

成分, 用峰面积归一化法计算各挥发性风味成分的相对含量, 并使用SIMCA 14.1进行PCA及PLS-DA分析; E-nose根据传感器采集的原始数据进行统计学分析, 运用其配套的WinMuster软件进行PCA和载荷分析>Loading analysis, LOA); 使用Origin 2021b对分析结果进行绘图。

2 结果与分析

2.1 E-nose分析2种面包挥发性成分

根据2组粗粮面包在10个传感器上的响应值得出的面包雷达指纹图(图1), 结合表1可知, W5S的响应值最大, 其次为W1W、W2W、W1S、W2S, 说明样品中的挥发性风味成分对氮氧化合物、无机硫化物、有机硫化物、醇类和甲基类响应强烈。

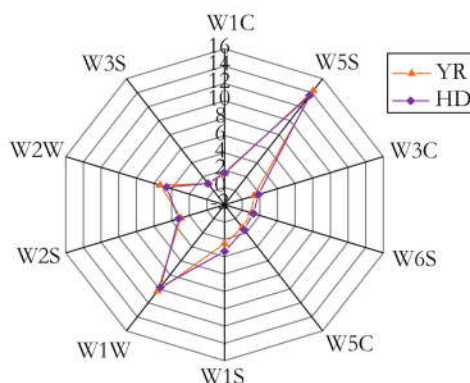
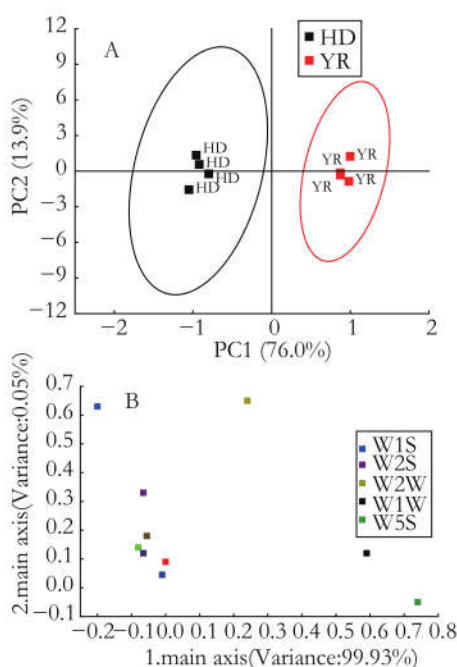


图1 2种粗粮面包的气味雷达指纹图

YR组与HD组的E-nose PCA分析结果如图2A



注: A为PCA分析图; B为Loading载荷分析图。

图2 2组面包的E-nose分析

所示, PC1、PC2贡献率分别为76.0%、13.9%, 总贡献率达89.9%, 说明主成分代表2组面包 E-nose整体信息的可信度较高, 且2组样品得到明显区分, 表明2组样品的风味特征存在差异。Loading载荷分析用于判别10个传感器对气味的贡献率^[16]。传感器在模式识别中离坐标轴越远, 该传感器的识别能力越强^[17]。由图2B可知, W5S传感器在第一主成分区分贡献率最大, W2W传感器在第二主成分区分贡献率最大。W1W传感器在第一主成分的贡献仅次于W5S, W1S和W2S传感

器在第二主成分的贡献仅次于W2W, 其余5个传感器接近于原点, 其贡献率可以忽略不计, 这与 E-nose雷达指纹图的结果一致。

2.2 HS-SPME-GC-MS分析

2.2.1 面包中的挥发性风味成分分析 面包的风味主要源于原料、微生物发酵及烘焙过程中所发生的美拉德反应^[18]。利用HS-SPME-GC-MS对YR及HD组进行挥发性风味物质分析, 薏仁红豆面包与对照组面包中的风味物质存在显著差异, 结果如表2所示。2组粗粮面包中共检测出73种风味物

表2 2组面包挥发性风味化合物统计

序号	保留时间	物质种类	风味化合物英文名称	中文名	分子式	相对含量/%		风味描述
						YR组	HD组	
1	5.06	醇类	1-Butanol,3-methyl-	异戊醇	C ₅ H ₁₂ O	3.65	4.99	花香
2	9.04		1-Hexanol	正己醇	C ₆ H ₁₄ O	3.34	5.37	青草、花香
3	12.39		1-Heptanol	正庚醇	C ₇ H ₁₆ O	0.57	0.48	青草
4	15.65		1-Octanol	正辛醇	C ₈ H ₁₈ O	1.77	0.71	油脂、柑橘
5	16.57		Linalool	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.09	0.69	花香、薰衣草
6	16.92		Phenylethyl Alcohol	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	9.26	19.22	玫瑰香
7	18.73		1-Nonanol	1-壬醇	C ₉ H ₂₀ O	3.58	1.23	花香、果香
8	18.19		3-Nonen-1-ol,(Z)-	顺-3-壬烯-1-醇	C ₉ H ₁₈ O	1.81	1.63	脂香
9	15.53		2-Octen-1-ol,(E)-	反-2-辛烯-1-醇	C ₈ H ₁₆ O	0.31	—	蘑菇泥土味
10	20.7		Ethanol	乙醇	C ₂ H ₆ O	0.29	—	有酒的气味和刺激性辛辣味
11	8.51		2-Furanmethanol	糠醇	C ₅ H ₆ O ₂	0.65	3.19	焦糖味
12	16.31		1-Undecanol	十一醇	C ₁₁ H ₂₄ O	—	0.42	玫瑰香、果香
13	4.18		Silanediol,dimethyl-	二甲基硅烷二醇	C ₂ H ₈ O ₂ Si	1.55	—	脂香
14	12.72		1-Octen-3-ol	1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	1.95	—	蘑菇泥土味
15	23.47		1-Octanol,2-butyl-	2-丁基辛醇	C ₁₂ H ₂₆ O	0.49	—	NF
醇类合计						30.31	37.93	
16	12.06	醛类	Benzaldehyde	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	2.06	3.47	杏仁、焦糖、脂香
17	14.77		Benzeneacetaldehyde	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	1.29	2.64	玫瑰香
18	3.51		Butanal,3-methyl-	异戊醛	C ₅ H ₁₀ O	—	0.14	有苹果香味
19	6.79		Hexanal	正己醛	C ₆ H ₁₂ O	—	0.53	脂香, 青草
20	16.72		Nonanal	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	24.47	9.96	玫瑰、杏仁
21	18.39		2-Nonenal,(E)-	反-2-壬醛	C ₉ H ₁₆ O	—	0.94	青草、柑橘
22	19.77		Decanal	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	1.57	0.53	脂香
23	10.09		Heptanal	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	0.83	—	脂香、柑橘
24	13.47		Octanal	正辛醛	C ₈ H ₁₆ O	1.89	—	脂香、柠檬、青草
25	25.37		Dodecanal	十二醛	C ₁₂ H ₂₄ O	0.21	—	甜的花香和柑橘香气
26	15.25		2-Octenal,(E)-	反-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	0.51	—	坚果、焙烤
27	21.38		2-Decenal,(E)-	反-2-癸烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	0.52	—	脂香
28	22.94		2,4-Decadienal,(E,E)-	反-2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	0.43	—	焙烤香
29	24.18		2-Undecenal	2-十一烯醛	C ₁₁ H ₂₀ O	0.22	—	脂肪、青草
30	24.35		2-Octenal,2-butyl-	2-丁基-2-辛烯醛	C ₁₂ H ₂₂ O	1.31	—	青草、坚果、脂香
31	7.78		Furfural	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	0.10	—	杏仁、焦香
醛类合计						35.41	18.21	
32	18.61	酸类	Octanoic acid	辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.38	0.20	乳酪香气
33	21.38		9-Oxononanoic acid	9-氧代壬酸	C ₉ H ₁₆ O ₃		0.18	NF
酸类合计						0.38	0.38	

续表

序号	保留时间	物质种类	风味化合物英文名称	中文名	分子式	相对含量/%		风味描述
						YR组	HD组	
34	19.47	酯类	Octanoic acid,ethyl ester	辛酸乙酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1.78	1.17	白兰地酒香、果香
35	22.30		Nonanoic acid,ethyl ester	壬酸乙酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	0.76	0.25	白兰地酒香
36	24.03		2(3H)-Furanone,dihydro-5-pentyl-	丙位壬内酯	C ₉ H ₁₆ O ₂	0.83	0.66	果香
37	24.97		Decanoic acid,ethyl ester	癸酸乙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.23	—	白兰地酒香、果香
38	35.69		1,2-Benzenedicarboxylic acid,bis(2-methylpropyl)ester	邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	—	0.13	果香
39	37.59		Dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	—	0.10	果香
40	21.14	酯类合计	Acetic acid,2-phenylethyl ester	乙酸苯乙酯	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	—	0.32	桃香
						3.98	3.01	
41	15.45	酮类	Acetophenone	苯乙酮	C ₈ H ₈ O	0.22		水果香
42	16.27		2-Nonanone	2-壬酮	C ₉ H ₁₈ O	1.26		水果、花香、脂香
43	19.34		2-Decanone	2-癸酮	C ₁₀ H ₂₀ O	0.78		植物
44	26.33		5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl-,(E)-	香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O		0.16	青草
		酮类合计				2.26	0.16	
45	6.8	烃类	Octane	正辛烷	C ₈ H ₁₈	1.68	—	无味
46	39.53		Cyclic octaatomic sulfur	八硫杂环辛烷	S ₈	0.05	—	无味
47	19.6		Dodecane	十二烷	C ₁₂ H ₂₆	1.02	0.33	无味
48	21.73		Dodecane,2,6,11-trimethyl-	2,6,11-三甲基十二烷	C ₁₅ H ₃₂	0.64	—	无味
49	25.14		Tetradecane	正十四烷	C ₁₄ H ₃₀	0.58	0.46	无味
50	15.13		Tetradecane,2,6,10-trimethyl-	2,6,10-三甲基十四烷	C ₁₇ H ₃₆	0.15	—	无味
51	27.68		Pentadecane	正十五烷	C ₁₅ H ₃₂	0.32	0.49	无味
52	30.07		Hexadecane	正十六烷	C ₁₆ H ₃₄	0.16	0.19	无味
53	24.18		Nonadecane	正十九烷	C ₁₉ H ₄₀	—	0.14	无味
54	7.37		Cyclotrisiloxane,hexamethyl-	六甲基环三硅氧烷	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	—	0.14	无味
55	12.86		Cyclotetrasiloxane,octamethyl-	八甲基环四硅氧烷	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	0.53	1.07	无味
56	17.66		Cyclopentasiloxane,decamethyl-	十甲基环五硅氧烷	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	2.43	1.15	无味
57	22.48		Cyclohexasiloxane,dodecamethyl-	十二甲基环六硅氧烷	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	9.32	11.6	无味
58	26.83		Cycloheptasiloxane,tetradecamethyl-	十四甲基环七硅氧烷	C ₁₄ H ₄₂ O ₇ Si ₇	5.56	25.73	无味
59	30.72		Cyclooctasiloxane,hexadecamethyl-	十六烷基环八硅氧烷	C ₁₆ H ₄₈ O ₈ Si ₈	1.49	18.44	无味
60	34.09		Cyclononasiloxane,octadecamethyl-	十八甲基环九硅氧烷	C ₁₈ H ₅₄ O ₉ Si ₉	0.46	2.16	无味
61	14.31		Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	(-)-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	—	4.26	豆香
62	14.31		Cyclohexene,1-methyl-5-(1-methylethenyl)-	反-1-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-环己烯	C ₁₀ H ₁₆	2.09	—	NF
63	25.7		Caryophyllene	β-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	0.1	—	桂花、薰衣草
		烃类合计				46.58	66.16	
64	13.03	其他	Furan,2-pentyl-	2-正戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	6.54	5.28	花香、坚果、豆类
65	22.19		Indole	吲哚	C ₈ H ₇ N	0.53	0.46	花香
66	13.25		Pyrazine,2-ethyl-6-methyl-	2-乙基-6-甲基吡嗪	C ₇ H ₁₀ N ₂	—	0.45	坚果、焙烤香
67	15.33		3-Acetyl-1H-pyrroline	3-乙酰基吡咯	C ₆ H ₇ NO	—	0.46	焦糖、焙烤香
68	15.81		Pyrazine,2,6-diethyl-	2,6-二乙基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	—	0.68	坚果、焙烤香
69	10.27		Ethanone,1-(2-furanyl)-	2-乙酰基呋喃	C ₆ H ₆ O ₂	—	0.27	焦糖、焙烤香
70	15.79		Pyrazine,3-ethyl-2,5-dimethyl-	3-乙基-2,5-甲基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	0.49	—	坚果、焙烤香
71	10.44		Pyrazine,2,5-dimethyl-	2,5-二甲基吡嗪	C ₆ H ₈ N ₂	0.34	—	坚果、焙烤香
72	22.68		2-Methoxy-4-vinylphenol	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.81	0.29	焦香味
73	27.73		Butylated Hydroxytoluene	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	C ₁₅ H ₂₄ O	0.22	—	焦香味
		其他类合计				8.93	7.89	

注：NF未查到，相对含量分析结果为3个样品的平均值。

质,在YR组中共检测出57种挥发性化合物,其中醇类14种、醛类13种、酸类1种、酯类4种、酮类3种、烃类16种、其他类6种;在HD组中共检测出46种挥发性化合物,其中醇类10种、醛类7种、酸类2种、酯类6种、酮类1种、烃类13种、其他类7种。结合表2及图3可知,在2种面包的挥发性化合物中,醛类物质及醇类物质的种类较多,而酸类物质及酮类物质的种类较少,且各种挥发性物质的相对含量不同。

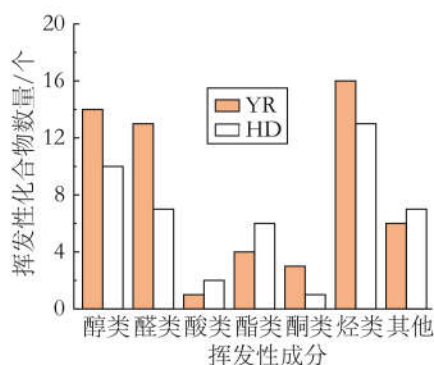


图3 2组面包挥发性风味成分比较

苯乙醇、壬醛、辛酸、壬酸乙酯、十四甲基环七硅氧烷、2-正戊基呋喃等30种风味物质为2组面包共有。薏仁红豆面包与对照组相比,风味物质增加17个,具体分析如下。

(1)醇类物质:醇类化合物是面包香气的重要组成部分,其含量占比最高,其中以苯乙醇、异戊醇、正己醇、1-壬醇为主。由表2可知,与对照组相比,差异风味物质主要为苯乙醇(花香)、1-壬醇(花香、果香)、反-2-辛烯-1-醇(蘑菇泥土味)、乙醇(酒香)、糠醇、十一醇、二甲基硅烷二醇、1-辛烯-3-醇(蘑菇泥土味)、2-丁基辛醇,这些物质能赋予薏仁红豆面包花香、酒香、果香,使其呈现复合香甜味。

(2)醛类物质:醛类物质的阈值普遍较低,因此对风味的贡献较大^[19]。壬醛、苯乙醛、苯甲醛是含量最高的3种醛类物质,主要源于红豆中的不饱和脂肪酸在内源性过氧化物酶和脂氧合酶的催化下生成的氧化产物^[20]。糠醛、壬醛、癸醛、庚醛、辛醛、十二醛、反-2-辛烯醛、反-2-癸烯醛、反-2,4-癸二烯醛、2-十一烯醛、2-丁基-2-辛烯醛在YR组中相对含量之和达到31.96%,且未出现在对照组中,故以上醛类化合物对薏仁红豆面包的味道有贡献作用,这与陈光静等^[21]的研究相似。

(3)酸类、酯类物质:YR组与HD组酸类物质

含量相近,呈现出以辛酸为主的乳酪香气,因阈值较高,对风味的影响较小^[22]。酯类是面包中典型的挥发性香气组分,YR组较HD组高1.3%,其中辛酸乙酯(白兰地酒香、果香)、壬酸乙酯(白兰地酒香)、丙位壬内酯(果香)、癸酸乙酯(白兰地酒香、果香)为2组面包共有,其中辛酸乙酯含量最高,为辛酸和乙醇在醇酰基转移酶的作用下合成的具有明显果香和酒香的风味化合物,其风味阈值低,能够赋予面包浓郁的风味^[23]。邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、乙酸苯乙酯(桃香)出现在对照组中,但相对含量较低,对风味贡献较小^[24]。

(4)酮类物质:酮类化合物大部分是脂肪氧化产物和美拉德反应的产物,对风味具有修饰作用。酮类物质的香气较为持久,YR组酮类物质含量较HD组高2.1%。差异风味物质为苯乙酮、2-壬酮、2-癸酮、香叶基丙酮。2-壬酮、2-癸酮为薏仁米的特征风味物质^[14],香叶基丙酮的风味表现为豆香,2组中酮类物质差别较大。

(5)烃类物质:在烃类中含量较多的物质是在发酵过程中产生的环状硅氧烷化合物。在YR组中,正辛烷、八硫杂环辛烷、2,6,11-三甲基十二烷、2,6,10-三甲基十四烷、反-1-甲基-5-(1-甲基乙基)-环己烯、 β -石竹烯的相对含量为4.71%,且未在对照组中检出,但烷烃类化合物一般是无味的,对面包香气贡献不大。(-)-柠檬烯为红豆的特有风味物质^[25],在对照组检出。

(6)其他类物质:在焙烤过程中产生的杂环类化合物,例如吡嗪、吡咯、吡啶类物质可以掩盖豆类中醛、醇和硫化物引起的豆腥味。在YR组中主要检测到具有坚果焙烤香的3-乙基-2,5-甲基吡嗪、4-乙基-2-甲氧基苯酚、吡啶(花香),在HD组中检测出3-乙酰基吡咯(焦糖、焙烤香)、2,6-二乙基吡嗪(坚果、焙烤香)、2-乙酰基呋喃(焦糖、焙烤香)等物质,其主要来源于面粉中的还原糖与含有游离氨基的化合物间发生的美拉德反应,生成吡嗪、吡喃类化合物而产生嗅感,赋予面包焙烤的香气;2-戊基呋喃在2组面包中均有检出,它作为豆类风味的典型贡献者之一^[20]。酚类物质被描述为烟熏香、焦香味,阈值低,对风味物质贡献较大。

2组面包中风味物质的差异主要由以上六类物质引起,表明薏仁米的添加对面包的挥发性风味成分影响显著,其中醛类、醇类、烃类物质相对

含量较高,推断是引起2种面包风味差异的主要原因。

2.2.2.2 PCA分析 PCA分析结果如图4所示,PC1、PC2贡献率分别为79.3%、10.9%,该结果与E-nose分析的PCA结果相近;2组面包组内样本得到较好聚集,且组间距离较远,表明2组面包中挥发性组分、种类之间具有明显差异。

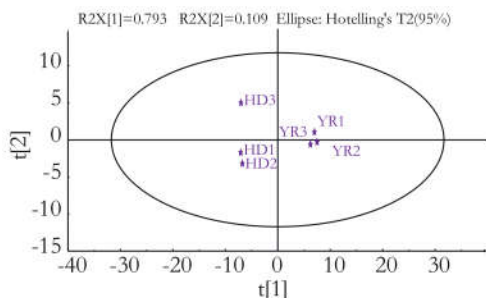


图4 PCA得分图

2.2.3 特征风味物质与不同种类面包PLS-DA关联分析 PLS-DA作为一种有监督的判别分析统计方法,可用于建立挥发性风味物质与样品类别的关联模型,以实现样品类别预测^[26-27]。变量投影重要度(Variable importance for the projection, VIP)可以用来衡量PLS-DA模型下每一个变量因子的表达模式对各组样本分类判别的影响强度和解释能力, VIP值越大,表明该风味物质在组间的差异越

表3 YR组与HD组筛选后的挥发性成分

序号	风味物质	P值	VIP
1	正己醇	<0.01	1.07
2	正辛醇	<0.01	1.12
3	芳樟醇	<0.01	1.02
4	1-壬醇	<0.01	1.11
5	反-2-辛烯-1-醇	<0.05	1.11
6	壬醛	<0.01	1.11
7	癸醛	<0.01	1.09
8	正辛醛	<0.05	1.12
9	2-丁基-2-辛烯醛	<0.05	1.12
10	辛酸	<0.01	1.08
11	辛酸乙酯	<0.01	1.07
12	壬酸乙酯	<0.01	1.11
13	丙位壬内酯	<0.01	1.01
14	癸酸乙酯	<0.05	1.12
15	2-癸酮	<0.05	1.12
16	十二烷	<0.05	1.10
17	十四甲基环七硅氧烷	<0.05	1.07
18	3-乙酰基吡咯	<0.05	1.12
19	3-乙基-2,5-甲基吡嗪	<0.05	1.12
20	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	<0.01	1.10

大。基于73种挥发性成分的PLS-DA结果,以VIP>1, $P<0.05$ 为筛选原则,并结合PCA分析,共筛选出20种关键差异性风味化合物,其中包含醇类5种、醛类4种、酸类1种、酯类4种、酮类1种、烃类2种及3-乙酰基吡咯、3-乙基-2,5-甲基吡嗪、4-乙烯基-2-甲氧基苯酚,如表3所示。

对以上20种关键差异性风味化合物的相对含量进行PLS-DA分析,每组样品设置3个平行样本,进行拟合分析得到的Biplot图如图5所示, YR组与HD组能够完全分离,模型R2X、R2Y和Q2值分别为0.977、0.996和0.990,说明PLS-DA模型构建成功,具有很高的拟合度和预测能力,此模型适合探索不同组别面包的挥发性成分的差异。

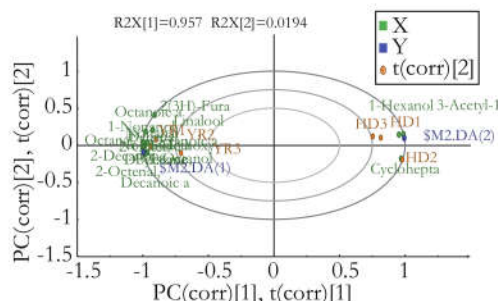


图5 2组面包挥发性成分PLS-DA Biplot图

根据主成分在Biplot图上的距离来反映挥发性成分与面包之间的相关性。在筛选出的20种风味化合物中, YR组主要与醇类(正辛醇、芳樟醇、1-壬醇、反-2-辛烯-1-醇)、醛类(壬醛、癸醛、正辛醛、2-丁基-2-辛烯醛)、酸类(辛酸)、酯类(辛酸乙酯、壬酸乙酯、癸酸乙酯)、酮类(2-癸酮)、烃类(十二烷)、吡嗪类(3-乙基-2,5-甲基吡嗪)、酚类(4-乙烯基-2-甲氧基苯酚)16种挥发性成分密切相关; HD组主要与醇类(正己醇)、烃类(十四甲基环七硅氧烷)、吡咯类(3-乙酰基吡咯)3种挥发性成分密切相关。结合HS-SPME-GC-MS结果可得正辛醇、芳樟醇、反式-2-辛烯-1-醇、正辛醛、癸醛、2-丁基-2-辛烯醛、2-癸酮、十二烷为薏仁红豆面包的重要特征挥发性风味成分; 正己醇为红豆的重要特征挥发性风味成分, 而3-乙酰基吡咯则是由于美拉德反应产生的风味物质, 十四甲基环七硅氧烷的作用来源于酵母的作用。综上所述, YR组的风味成分较HD组丰富, 且2组面包的风味存在差异, 通过HS-SPME-GC-MS与多元统计方法, 可以分析出2种不同面包中的挥发性差异成分。

HS-SPME-GC-MS鉴定的20种挥发性成分与E-nose传感器信号的相关性热图(图6)分析表明,

W3C、W5C传感器的信号强度与3-乙酰基吡咯呈显著正相关,这表明以上2种传感器对芳香化合物敏感,相反W3C、W5C传感器的信号强度与十二烷、反-2-辛烯-1-醇、辛醇、2-丁基-2-辛烯醛、正

癸醛、2-癸酮、癸酸乙酯、壬酸乙酯的丰度相对含量呈显著负相关,R1传感器与十二烷呈显著负相关,以上表明信号传感器与特征风味物质存在相关性。

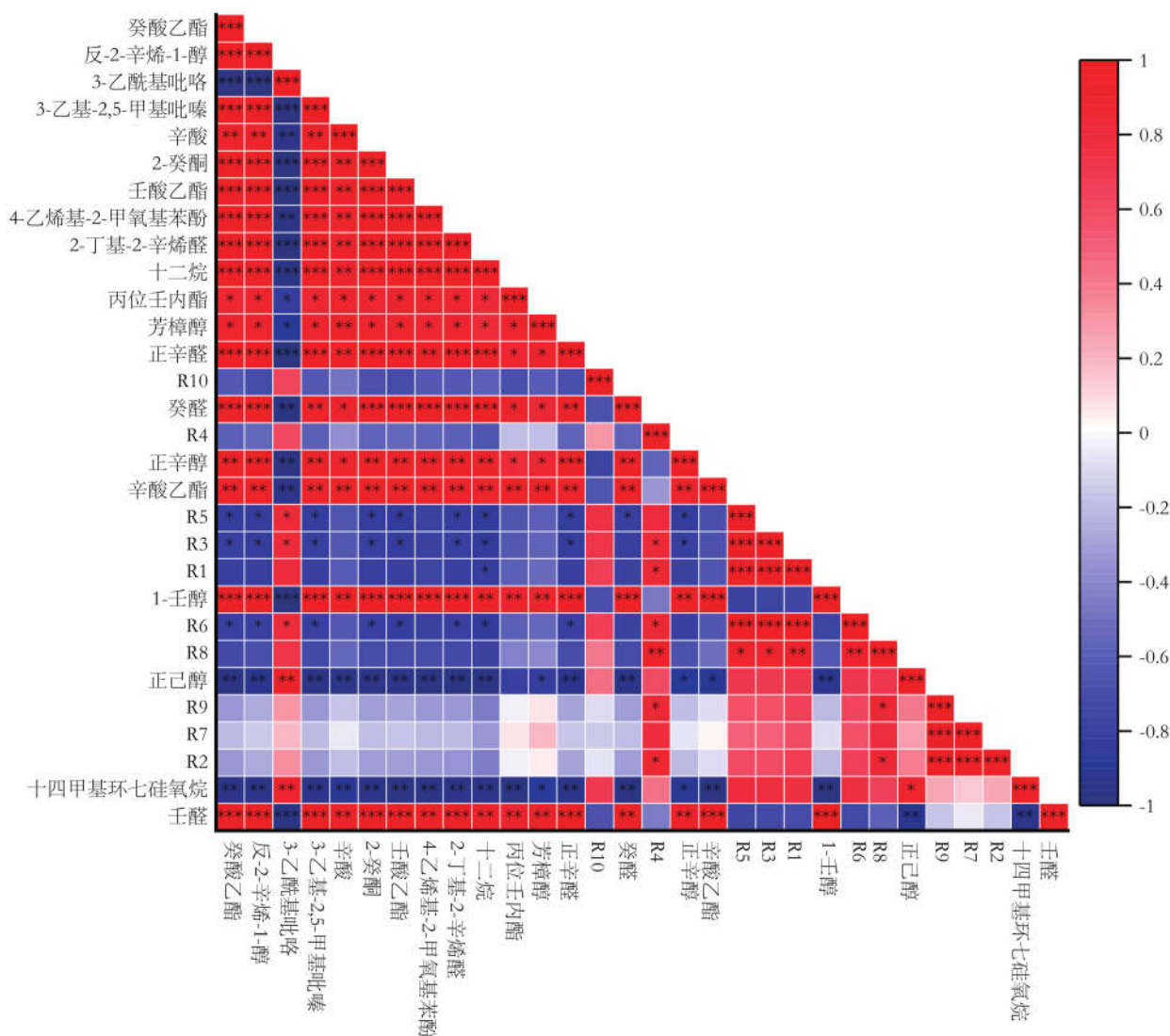


图6 2种面包中主要挥发性组分与E-nose之间的相关性分析

3 结论

HS-SPME-GC-MS结合E-nose可对不同面包的挥发性物质进行区别和分类。在薏仁红豆面包和红豆面包中共有73种挥发性化合物,其中醇类、醛类、酸类、酯类、烃类为主要挥发性物质。2组面包中的挥发性化合物的种类及相对含量存在显著差异;薏仁红豆面包中的主体挥发性成分有16种,分别为正辛醇、芳樟醇、1-壬醇、反-2-辛烯-1-醇、壬醛、癸醛、正辛醛、2-丁基-2-辛烯醛、辛酸、辛酸乙酯、壬酸乙酯、癸酸乙酯、2-癸酮、十二烷、3-乙基-2,5-甲基吡嗪、4-乙基-2-甲氧基苯酚、

基-2-甲氧基苯酚,红豆面包的主体挥发性成分有3种,为正己醇、十四甲基环七硅氧烷、3-乙酰基吡咯,说明薏仁红豆面包风味的来源相比红豆面包更加广泛。这2种技术的相关性分析结果表明,E-nose传感器与不同挥发性物质有相关性,HS-SPME-GC-MS与E-nose结合较好地阐明了2种粗粮面包的挥发性成分差异。

参考文献:

- [1] 陈中爱,董楠,陈朝军,等.含不同粗粮粉面包的营养、质构特性、风味化合物[J].食品工业科技,2018,39(4):21-27.
- [2] HSIA S M, CHIANG W, KUO Y H, et al. Downregulation of progesterone biosynthesis in rat granulosa cells by

- adlay (*Coix Lachryma-Jobi* L. Var. Ma-Yuen Stapf.) bran extracts[J]. International Journal of Impotence Research,2006,18(3):264-274.
- [3] ZHAO M M, ZHU D S, SUN-WATERHOUSE D X, et al. In vitro and in vivo studies on adlay-derived seed extracts: phenolic profiles, antioxidant activities, serum uric acid suppression, and xanthine oxidase inhibitory effects[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2014,62(31):7771-7778.
- [4] WANG L, CHEN J, XIE H, et al. Phytochemical profiles and antioxidant activity of adlay varieties[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry,2013,61(21):5103-5113.
- [5] CHOI G, HAN A R, LEE J H, et al. A comparative study on hulled adlay and unhulled adlay through evaluation of their LPS-induced anti-inflammatory effects, and isolation of pure compounds[J]. Chemistry & Biodiversity,2015,12(3):380-387.
- [6] CHEN C, ZHANG Y, GAO Y, et al. Identification and anti-tumour activities of phenolic compounds isolated from defatted adlay (*Coix Lachryma-Jobi* L. Var. Ma-Yuen Stapf) seed meal[J]. Journal of Functional Foods,2016,26:394-405.
- [7] WATANABE M, KATO M, AYUGASE J. Anti-diabetic effects of adlay protein in type 2 diabetic db/db mice[J]. Food Science and Technology Research,2012,18(3):383-390.
- [8] 赵慧君,胡事成,张振东,等.基于电子鼻和GC-MS技术对山东成武和广西英家大头菜挥发性物质分析[J].中国调味品,2021,46(7):11-16.
- [9] 孙莹,苗榕芯,江连洲.电子鼻结合气相色谱-质谱联用技术分析贮存条件对马铃薯面包挥发性成分的影响[J].食品科学,2019,40(2):222-228.
- [10] DOU T X, SHI J F, LI Y, et al. Influence of harvest season on volatile aroma constituents of two banana cultivars by electronic nose and HS-SPME coupled with GC-MS[J]. Scientia Horticulturae,2020,265:109214.
- [11] 袁彪.2种富集食用菌超微粉面包特性及风味物质研究[D].南京:南京财经大学,2013.
- [12] 孟宁,孙莹,刘明,等.马铃薯粉对面包烘焙特性与风味化合物的影响[J].食品科学,2020,41(2):223-229.
- [13] 杨芳,徐亚琪,王清.燕麦橘络面包的工艺优化与风味物质分析[J].四川旅游学院学报,2019,(2):23-28.
- [14] 李志.薏米饼干加工关键技术及质量分析研究[D].贵阳:贵州大学,2017.
- [15] WEI Z, WANG J, ZHANG W. Detecting internal quality of peanuts during storage using electronic nose responses combined with physicochemical methods[J]. Food Chemistry,2015,177:89-96.
- [16] SU D Y, ZHANG G F, YU Z, et al. Electronic nose monitoring the maillard reaction flavors of sesame oil from different production processes[J]. Advance Journal of Food Science & Technology,2014,6(7):910-920.
- [17] ZHENG X, HUANG D, MENG F, et al. Quality changes analysis of blueberry fruits based on the electronic nose technology[J]. Journal of Food Safety and Quality,2016,7(9):3642-3649.
- [18] WEN C, SCHWARTZ E, TELLO E, et al. Identification of non-volatile compounds that negatively impact whole wheat bread flavor liking[J]. Food Chemistry,2021,364:130362.
- [19] JAKOBSEN H B, HANSEN M, CHRISTENSEN M R, et al. Aroma volatiles of blanched green peas (*Pisum Sativum* L.)[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1998,46(9):3727-3734.
- [20] JIANG Z Q, PULKKINEN M, WANG Y J, et al. Faba bean flavour and technological property improvement by thermal pre-treatments[J]. LWT-Food Science and Technology,2016,68:295-305.
- [21] 陈光静,郑炯,丁涌波,等.顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱联用结合嗅闻法分析异味薏米的异味成分[J].食品与发酵工业,2018,44(1):230-239.
- [22] XU Y, ZHANG D, LIU H, et al. Comprehensive evaluation of volatile and nonvolatile compounds in oyster cuts of roasted lamb at different processing stages using traditional nang roasting[J]. Foods,2021,10(7):1508.
- [23] 王益妹.生香酵母及其面团发酵过程与面包香气特征研究[D].无锡:江南大学,2016.
- [24] DZIALO M C, PARK R, STEENSELS J, et al. Physiology, ecology and industrial applications of aroma formation in yeast[J]. FEMS Microbiology Reviews,2017,41(1):95-128.
- [25] 张宾乐.红豆酸面团乳酸菌发酵及其提高冷冻面团烘焙品质机制研究[D].无锡:江南大学,2021.
- [26] BARBOSA S, SAURINA J, PUIGNOU L, et al. Classification and authentication of paprika by UHPLC-HRMS fingerprinting and multivariate calibration methods (PCA and PLS-DA)[J]. Foods,2020,9(4):468.
- [27] CHEN H Z, MIN Z, GUO Z. Discrimination of fresh-cut broccoli freshness by volatiles using electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Postharvest Biology and Technology,2019,148:168-175.