

基于电子鼻对酥油贮藏期间质量变化规律的研究

薛璐¹, 王昌禄², 胡志和¹, 耿利华³

(1.天津市食品生物技术重点实验室, 天津商业大学生物技术与食品科学学院, 天津 300134;

2.天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300222; 3.北京盈盛恒泰科技有限责任公司, 北京 100055)

摘要: 利用电子鼻技术, 以产自内蒙古的酥油为原料, 对 4、25、32℃贮藏期间的酥油质量变化进行研究, 并配合感官评价、酸值、过氧化物值指标进行检测, 探讨电子鼻用于酥油贮藏期间质量变化的可行性。结果表明: 32℃酥油在 4 个月左右的贮藏期内, 酸值上升最明显, 过氧化物值先上升后下降, 在贮藏后期发生酸败, 产生哈败味道无法食用。而在 4℃贮藏时, 酥油各项化学指标变化不明显。同时, 使用电子鼻对不同温度相同贮藏期的样品的顶空气味进行指纹分析。采用电子鼻分析系统中的线性判别法聚类模型分析相关数据, 结果与理化指标的检测存在很高的相似性, 证明电子鼻可用于酥油的质量监控。

关键词: 酥油; 质量变化; 电子鼻; 贮藏期

Evaluation of Quality Change of Ghee during Storage Using Electronic Nose

XUE Lu¹, WANG Chang-lu², HU Zhi-he¹, GENG Li-hua³

(1. Tianjin Key Laboratory of Food Biotechnology, College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China; 2. Department of Food Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China; 3. Beijing Ensoultech Technology Co. Ltd., Beijing 100055, China)

Abstract: The quality change of ghee produced in Inner Mongolia, China during storage at 4, 25 or 32 °C was evaluated using electronic nose, and the evaluation results were compared with the changes in sensory characteristics, acid value and POV value to explore the applicability of electronic nose for quality evaluation of ghee. The results showed that ghee at 32 °C had a storage life of 4 months. During this storage period, the acid value revealed an obvious increase, and the peroxide value exhibited an initial increase followed by a decline. Ghee became rancid and inedible due to rancidity during the final stages of storage. However, unobvious changes in various chemical indices of ghee were observed during storage at 4 °C. In addition, fingerprinting analysis of headspace odor samples from ghees stored at different temperatures for the same periods was performed using electronic nose. The data obtained were analyzed using LDA (linear discriminant analysis) method to show high similarity with those obtained from physiochemical analysis, demonstrating the applicability of electronic nose for quality evaluation of ghee.

Key words: ghee; quality change; electronic nose; storage period

中图分类号: TS252.52

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)16-0221-04

酥油是一种我国传统的黄油类乳制品^[1], 至今仍是我国内蒙古、青海、西藏、新疆、云南等少数民族地区常见的食品。通常以牛奶、牦牛奶或羊奶为原料制作。在古籍文献中对其制法和功效有诸多记载。酥油可用于中式糕点的制作, 据记载, 宋代人们已经使用酥油加工月饼等糕点。目前, 加工者多使用廉价的氢化植物油(植物奶油)制作糕点, 近年研究^[2-4]表明, 氢化植物油对人体危害巨大。如能将酥油应用到中式糕点

的制作中, 无疑对提高糕点的质量和开发新的食品配料都具有重要意义。

目前, 国内对酥油的研究集中在成分分析、新技术利用和新产品研制上^[5-10], 而对酥油贮藏质量变化特性研究较少^[11-12]。本实验在利用电子鼻分析传统乳制品贮藏特性的研究^[13]基础上, 通过化学指标测定和感官分析结果, 判断电子鼻在预测酥油贮藏稳定性中的正确性。

收稿日期: 2011-06-21

基金项目: 天津商业大学青年科研培育基金项目(100107)

作者简介: 薛璐(1976—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为乳品深加工及综合利用。E-mail: hellenxue76@yahoo.com.cn

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

酥油 内蒙古鄂尔多斯市购。乙醚、乙醇、乙酸、三氯甲烷、硫代巴比妥酸、碘化钾、氢氧化钠、氯化钠均为生化试剂或分析纯。

SORVALL RC3BP 低速冷冻离心机 美国热电公司; DGX-9073B-2 电热鼓风恒温干燥箱 上海福玛实验有限公司; LRH-250A 生化培养箱 韶关市广智科技设备发展有限公司; PB-10 数字 pH 计 德国赛多利斯公司; PEN3 便携式电子鼻[包含 10 个金属氧化物传感器阵列(W1C、W5S、W3C、W6S、W5C、W1S、W1W、W2S、W2W 和 W3S)], 根据传感器接触到样品挥发物后的电导率(G)与传感器经过标准活性碳过滤气体的电导率(G_0)的比值进行数据处理和模式识别。这个由传感器阵列组成的仪器主要包含以下几个部分: 传感器通道、采样通道和计算机。PEN3 传感器阵列具有自动调整、自动校准及系统自动富集 3 个功能] 德国 Airsense 公司。

1.2 方法

1.2.1 酥油预处理

本研究所使用酥油为手工制作, 含有少量蛋白质等杂质, 为避免对实验结果的影响, 需要去除这些杂质。方法为: 将酥油 40℃ 水浴至融化, 室温 4000r/min 离心 20min, 除去大部分蛋白质等其他杂质。

1.2.2 酥油酸值检测

参照 GB/T 5530—2005《动植物油脂酸值和酸度测定》^[14]每周测定一次不同温度下贮藏的酥油样品的酸值。酸值(S)定义为中和 1g 油脂中游离脂肪酸所需氢氧化钾的毫克数, 用 mg/g 表示。

1.2.3 酥油过氧化值值(peroxide value, POV)值检测

采用参考文献[15]方法, 每周测定一次不同温度下贮藏的酥油样品 POV 值。

1.2.4 感官评价

每周对不同贮藏温度的酥油进行感官评价, 主要从组织状态、滋气味、口感、颜色 4 个方面进行。具体评分标准如表 1 所示。

1.2.5 电子鼻检测

准确称取 1g 酥油于 40mL 顶空瓶中, 密封 30min, 采用顶空抽样的方法用电子鼻进行检测, 检测时间为 60s, 每秒采样一次, WinMuster 软件每秒自动记录一次数据, 每次检测 3 个平行。清洗时间为 120s。实验在室温(25℃)条件下进行。

2 结果与分析

2.1 酥油酸值的测定

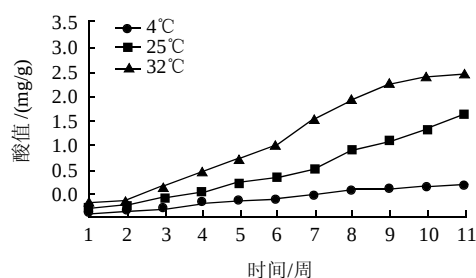


图1 酥油酸值变化曲线

Fig.1 Change in acid value of ghee during storage

由图 1 可知, 酥油在贮藏期间酸值持续呈上升趋势, 32℃ 贮藏酥油酸度值上升最快, 并在 10 周左右酸度值变化趋于缓慢; 在 11 周之内 25℃ 贮藏酥油酸度一直呈上升趋势; 而 4℃ 贮藏酥油的酸度值变化最缓慢, 这可能是由于低温贮藏条件, 酥油脂肪酶活力受到了抑制, 因此, 酸价在 11 周贮藏期内比较稳定。

2.2 酥油过氧化值分析

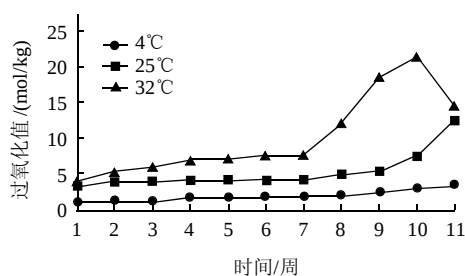


图2 酥油过氧化值随时间的变化曲线

Fig.2 Change in peroxide value of ghee during storage

表1 酥油感官评价标准表

Table 1 Criteria for sensory evaluation of ghee

评价项目	感官指标			
	0~6分	6~12分	12~18分	18~25分
颜色(总分25分)	白色	金黄色	黄色	淡黄色
口感(总分25分)	哈败味	淡奶味, 酸味	奶味, 淡酸味	浓奶味
气味(总分25分)	哈喇味	奶味很淡, 酸味, 哈喇味	奶味较淡, 淡酸味	很浓的奶味
组织状态(总分25分)	固态	粘壁部分变为固态, 较黏稠	不均匀的液态	均匀稳定

分别对 4、25、32℃ 条件下避光保存的不同贮存期酥油的过氧化值进行测定, 得到酥油在贮存期间过氧化值随时间变化曲线图。由图 2 可知, 酥油在考察 11 周内, 过氧化值变化较大。其中 32℃ 酥油在避光保存期间, 过氧化值在第 7 周左右迅速增大, 然后在 11 周, 过氧化值开始下降。产生这一现象的原因可能是酥油在开封后, 瓶内的空气会使富含不饱和脂肪酸的酥油迅速发生氧化反应, 生成氧化物。因此随着贮藏时间的不断延长, 过氧化值在油脂的贮藏期间, 形成的过氧化物积累会不断增加。由于过氧化物是油脂氧化过程中的中间产物, 容易受空气中的超氧阴离子自由基、紫外线、微生物等因素的影响, 会进一步分解生成醛、酮等物质, 此时, 贮藏一段时间后过氧化值开始回落。

25℃ 酥油在 11 周的变化一直呈上升趋势。4℃ 冷藏的酥油过氧化值变化并不明显, 呈小幅度的缓慢上升趋势。说明在 4℃ 冷藏下可以对酥油起到很好的保护作用, 延长保质期。而 25℃ 常温保存下的酥油虽然并未如 32℃ 酥油变化明显, 但已出现了过氧化值迅速上升的趋势。

2.3 酥油的感官分析结果

取不同贮藏温度下的样品进行感官评价, 结果如表 2 所示。酥油中不饱和脂肪酸含量很高, 32℃ 酥油由于氧化颜色由黄色变为白色, 很快就会出现哈喇味而无法食用。而保存了 11 周左右的 4℃ 酥油仍保持了较好的滋气味。

表 2 酥油感官评价表

Table 2 Sensory evaluation results of ghee

贮藏温度/℃	1周	2周	3周	4周	5周	6周	7周	8周	9周	10周	11周
4	98	97	95	94	91	89	87	85	83	81	80
25	95	91	86	80	74	70	67	55	51	48	45
32	94	85	81	73	68	63	50	43	38	30	25

2.4 电子鼻对酥油新鲜度的检测

2.4.1 线性判别法方法分析不同贮藏时间的酥油

按照 1.2.5 节所述的方法进行实验操作, 3 种温度下线性判别法(linear discriminant analysis method, LDA)分析如图 3 所示。

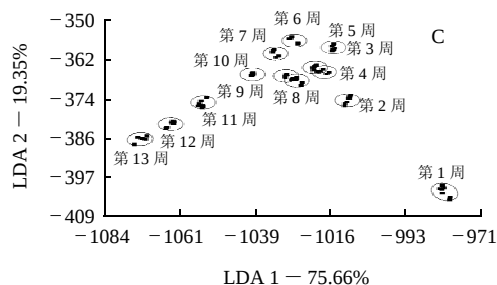
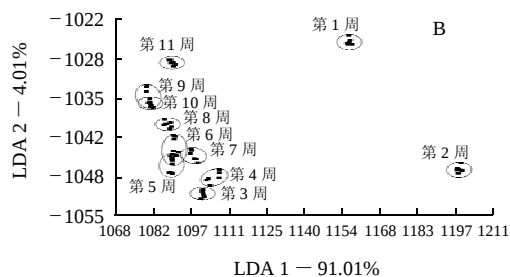
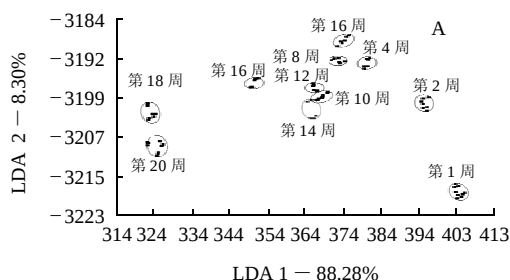


图 3 4(A)、25℃(B)和 32℃(C)条件下不同贮藏时间酥油的

LDA 分析

Fig.3 LDA analysis of ghee stored at 4(A), 25(B) or 32(C) °C during different storage time

由图 3A 可以看出, 4℃ 贮藏的酥油在 1~2 周速率变化较大, 此后到 16 周的速率变化相对比较稳定, 由于 18 周开始的酥油在感官上相比于新鲜酥油有较大的变化, 所以和其他贮藏时间的酥油明显有区别。由图 3B 可以看出, 25℃ 贮藏的酥油从 1~2 周速率变化较大, 1~2 周的速率变化相对比较稳定, 由于存放于 25℃ 酥油在 11 周时用完, 因此并未检测到 11 周后酥油的质量状况。但根据 32℃ 酥油的电子鼻变化趋势推测, 25℃ 酥油的变化趋势也同 32℃ 相似。由图 3C 可以看出, 32℃ 贮藏酥油在 3~10 周速率变化较大, 3~10 周的速率变化相对比较稳定, 由于 11 周开始的酥油在感官上已经几乎不能接受, 所以和其他贮藏时间的酥油很明显有区别。

随着贮藏时间的延长, 测试样品数据与新鲜酥油的距离越来越远; 4℃ 及 32℃ 条件下酥油的数据采集点都呈现相似规律, 即从图的右下侧按逆时针方向变化到图的左下侧。由于 LDA 分析方法注重气味速率(图 3 中各类中心点之间的距离)变化分析, 所以从图 3 中数据采集点离散程度可以看出酥油气味的变化速率。

2.4.2 Loadings 分析

Loadings 分析是为了识别传感器对于模型区分的重要性。传感器的负载参数越是接近零, 说明此传感器对于整体指纹信息贡献越小, 相反值越大则贡献越大。3 种贮藏温度下样品的 Loadings 分析如图 4 所示。

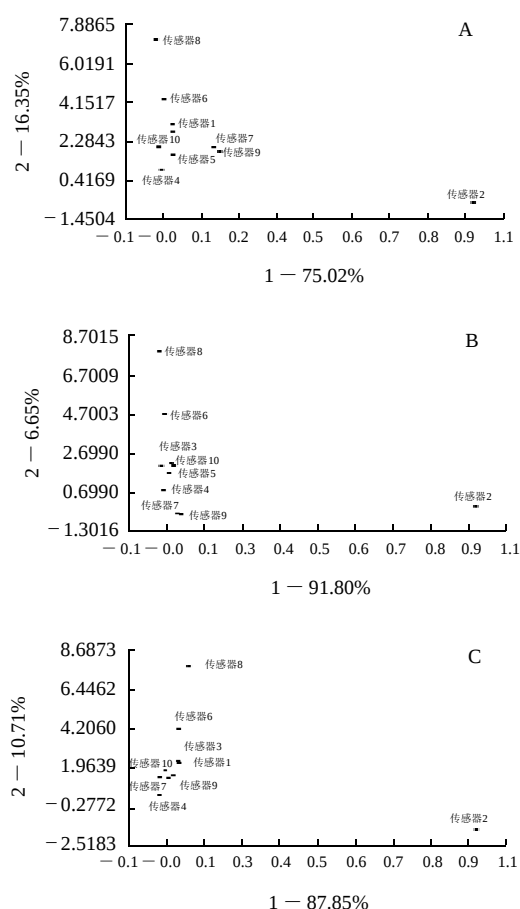


图4 4(A)、25(B)和32(C)条件下不同贮藏时间酥油的 Loadings 分析

Fig.4 Loadings analysis of ghee stored at 4 (A), 25 (B) or 32 (C) °C during different storage time

图4表明,传感器2和传感器8在当前模板下起的从作用较大,而其他传感器作用较小,其中,传感器2主要对乙醇较灵敏,而传感器8对氮氧化合物较灵敏。Loadings 分析图可以帮助进一步研究传感器对于酥油气味的响应值以及优化传感器的建模。

3 结论

随着电子鼻应用的推广,其越来越多的被应用于乳制品,包括鲜奶和发酵乳制品的检测和判别中^[16-18]。本研究表明,电子鼻技术可以运用于酥油新鲜度的检测。通过用电子鼻对不同温度下酥油新鲜度的分析,与理化指标及感官评价的结果基本一致,电子鼻通过指纹信息的变化为酥油贮藏时间预测提供了依据。

此外,酥油的长期保存适宜放在较低温度下,并且避光保存,尽量避免油脂与空气的接触。在室温

(25℃)及略高于室温(25~32℃)时,酥油的氧化速度加快,无法长期保存。酥油现存放条件大多是在自然温度条件下,若要将酥油应用于更大的范围,如糕点、面包等制作,控制酥油的贮藏条件,或对酥油进行适当抗氧化处理,对提高食品的质量有很大的帮助。

目前酥油的抗氧化主要采用微胶囊化的方法,用酸价和过氧化值评价其抗氧化效果^[19-20]。本实验表明亦可以电子鼻检测为基础手段探索更多的酥油抗氧化方法。

参考文献:

- [1] 陈历俊, 薛璐. 中国传统乳制品加工工艺及质量控制[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008.
- [2] 武丽荣. 反式脂肪酸的产生及降低措施[J]. 中国油脂, 2005, 30(3): 42-44.
- [3] 刘东敏. 食物中反式脂肪酸异构体的分析及我国居民反式脂肪酸摄入量的调查[D]. 南昌: 南昌大学, 2008.
- [4] 袁向华. 食品中的反式脂肪酸问题探讨[J]. 中国卫生标准管理, 2010, 1(1): 15-19.
- [5] 石燕, 郑为完, 熊华, 等. 西藏酥油香气成分的初步分析[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(2): 90-92.
- [6] 曹银娣, 熊华, 喻峰, 等. 核桃风味酥油茶粉制备工艺条件的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(12): 495-498.
- [7] 石燕, 郑为完, 熊华, 等. 用GC-MS联用技术测定西藏酥油中的风味物质[J]. 南昌大学学报: 理科版, 2008, 32(2): 155-156.
- [8] 喻峰, 熊华, 吕培蕾. 西藏牦牛酥油脂肪酸成分分析及功能特性评价[J]. 中国油脂, 2006, 31(11): 35-38.
- [9] 郑玉才, 龚卫华, 杜晞, 等. 牦牛酥油脂肪酸组成及其对小鼠血脂的影响[J]. 中国乳品工业, 2009, 37(4): 17-20.
- [10] 石燕, 郑为完, 刘凡, 等. 耐盐及耐茶汁西藏酥油微胶囊乳化体系研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(4): 1-7.
- [11] 周彤, 郑为完, 石燕, 等. 西藏酥油及其粉末油脂在贮存期间品质的变化研究[J]. 食品科技, 2009, 34(1): 139-142.
- [12] 周彤, 郑为完, 石燕, 等. 西藏酥油及其粉末油脂在贮存期间过氧化值的变化[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(2): 177-180.
- [13] 伍慧方, 薛璐, 胡志和, 等. 借助电子鼻对中式传统奶酪货架期进行预测[J]. 食品与发酵工业, 2010(2): 150-154.
- [14] GB/T 5530—2005 动植物油脂: 酸价和酸度测定[S].
- [15] 王爱娟. 滴定法测定食用油中过氧化值含量[J]. 中国计量, 2008, 51(11): 72-73.
- [16] COLLIER W A, BAIRD D B, PARK-NG Z A. Discrimination among milks and cultured dairy products using screen-printed electrochemical arrays and an electronic nose[J]. Sensors and Actuators B, 2003, 92(1/2): 232-239.
- [17] WANG Bei, XU Shiying, SUN Dawen. Application of the electronic nose to the identification of different milk flavorings[J]. Food Research International, 2010, 43(1): 255-262.
- [18] AMPUERO S, BOSSET J O. The electronic nose applied to dairy products: a review[J]. Sensors and Actuators B, 2003, 94(1) 1-12.
- [19] 石燕. 微胶囊化西藏酥油的制备、微结构及其性质研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2008.
- [20] 周德红, 郑为完, 熊华, 等. 豆渣酶解产物作为花生油-西藏酥油微胶囊壁材的研究[J]. 食品工业科技, 2006, 27(2): 87-90.