

李月, 赵江丽, 张笑莹, 等. 基于 Z-score 评价模型优化梨膏护色工艺 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(23): 210-217. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030088

LI Yue, ZHAO Jiangli, ZHANG Xiaoying, et al. Optimization of Color Protection Technology of Pear Paste Based on Z-score Evaluation Model[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(23): 210-217. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030088

· 工艺技术 ·

基于 Z-score 评价模型优化梨膏护色工艺

李月^{1,2}, 赵江丽², 张笑莹^{1,2}, 王永霞^{1,*}, 关军锋^{2,*}

(1. 河北工程大学生命科学与食品工程学院, 河北邯郸 056038;

2. 河北省农林科学院生物技术与食品科学研究所, 河北石家庄 050051)

摘要:为优化鸭梨膏护色工艺,以褐变度、总酚、总黄酮含量和感官评价得分结果为基础建立 Z-score (Z 值) 法综合评价模型,以 Z 值为评价指标,通过单因素试验和响应面法确定鸭梨膏最佳护色参数,并采用电子鼻和电子舌对护色和未护色鸭梨膏的气味和滋味进行比较分析。结果表明:鸭梨膏最优护色工艺为抗坏血酸添加量 0.02% (m/v)、柠檬酸添加量 0.05% (m/v)、偏重亚硫酸钾添加量 0.02% (m/v),在此条件下,鸭梨膏呈亮黄色半透明膏状,带有梨果特殊香味,酸甜感适中,感官得分为 9.38,褐变度为 0.201,总酚和总黄酮含量分别为 59.80 和 80.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$,Z 值法综合评价得分为 5.14,与理论值 5.03 接近。电子鼻可以准确区分护色和未护色的梨膏。电子舌分析表明护色鸭梨膏具有明显的丰富度和酸味。

关键词:鸭梨膏, Z-score 法, 响应面法, 护色, 品质评价

中图分类号: TS255.4

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2022)23-0210-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030088



本文网刊:

Optimization of Color Protection Technology of Pear Paste Based on Z-score Evaluation Model

LI Yue^{1,2}, ZHAO Jiangli², ZHANG Xiaoying^{1,2}, WANG Yongxia^{1,*}, GUAN Junfeng^{2,*}

(1. College of Life Science and Food Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China;

2. Institute of Biotechnology and Food Science, Hebei Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: In order to optimize the color protection technology of 'Yali' pear paste, a Z-score (Z value) comprehensive evaluation model was established based on browning degree, total phenolics, total flavonoids content, and sensory score analysis and then the Z value was employed to optimize the color protection parameters for "Yali" pear paste through single factor tests and response surface methodolog (RSM). The flavour and taste of "Yali" pear paste prepared under optimized conditions and without color protection were tested with electronic nose and electronic tongue technology, respectively. Results showed that the optimum process conditions for "Yali" pear paste color protection were added amount of sodium ascorbate 0.02% (m/v), citric acid 0.05% (m/v) and potassium metabisulfite 0.02% (m/v). "Yali" pear paste prepared under the optimized conditions showed a semitransparent state with bright yellow color, special pear flavour, moderate sour and sweet feeling, its browning degree, total phenolics, total flavonoids content and the sensory score were 0.201, 59.80, 80.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and 9.38 respectively. Moreover, its Z-value for comprehensive evaluation method was 5.14, closing to the theoretical value of 5.03. The electronic nose technology made a perfect distinction on flavour between the optimized condition and without color protection of "Yali" pear paste. The electronic tongue analysis showed that "Yali" pear paste prepared under optimized conditions aroused stronger signals than paste without color protection in taste richness and sour sensors.

Key words: "Yali" pear paste; Z-score method; RSM; color protection; quality evaluation

收稿日期: 2022-03-08

基金项目: 国家财政部、农业农村部, 现代农业产业(梨)技术体系资助项目(CARS-28-23); 河北省国际科技合作基地建设专项资金。

作者简介: 李月(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 1553131962@qq.com。

* 通信作者: 王永霞(1972-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向: 食品加工与质量安全控制, E-mail: wyxhd2004@126.com。

关军锋(1966-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 果品贮藏加工, E-mail: junfeng-guan@263.net。

梨膏是梨汁的热浓缩加工产品,富含糖类、酚类、有机酸等,加工过程中极易发生酶促褐变和非酶褐变^[1-2],使成品梨膏颜色变深,影响其风味和感官品质,因此,护色是梨膏制备工艺的重要环节。生产和研究中常以柠檬酸、L-半胱氨酸、维生素 C、亚硫酸盐、氯化钠、植源成分等复合使用,采用果块护色处理后再榨汁的工艺^[2-4],以褐变度或感官品质指标进行护色效果评价^[5-6]。该法对果块和鲜榨汁的非酶褐变有较好的抑制作用,但对高温熬煮过程中的美拉德反应、非酶氧化等非酶褐变的控制作用不明显。以褐变度或感官评分等单一指标作为评判依据,也不能反映总酚、总黄酮等功能成分的含量和生物活性的变化。因此,系统分析产品色泽、营养成分和功效活性,建立多指标综合评价方法,开发对酶促褐变和非酶褐变均有抑制作用的护色工艺,对梨膏质量研究具有重要意义。

鸭梨(*Pyrus bretschneideri*)为白梨系统优良品种,肉质细腻、汁液丰富^[7-8],含有糖类、有机酸、多酚、黄酮、多种维生素,以及铁、钙、磷等矿质成分^[9-12]。梨膏是鸭梨的主要深加工产品,口感清新,甜香适中,具有止咳平喘、抗炎抑菌、抗氧化、预防癌症^[3]等功效,深受消费者喜爱。

本研究将以鸭梨鲜榨汁为原料,采用煮沸浓缩工艺制备梨膏,在褐变度、总酚含量、总黄酮含量测定和感官评价的基础上建立 Z-score(Z 值)法综合评价模型^[13-14],并以 Z 值为考察指标,通过单因素实验和响应面实验对梨膏护色剂种类的添加量进行优化,以期对鸭梨膏的进一步开发提供研究基础,为梨膏产品护色工艺改进提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

鸭梨 采摘于河北省赵县梨园,选取成熟度均匀、无病虫害的完好梨果入 0 ℃ 冷库保存备用;抗坏血酸 食品级,郑州拓洋实业有限公司;柠檬酸 食品级,河北百味生物科技有限公司;偏重亚硫酸钾、亚硝酸钠、硝酸铝 分析纯,天津市大茂化学试剂厂;福林酚 分析纯,北京博奥拓达科技有限公司;2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH) 北京酷来博科技有限公司;没食子酸 分析纯,上海 BBI 生命科学有限公司;芦丁 分析纯,生工生物工程(上海)股份有限公司。

LC-EA3S 灶头(电陶炉) 广东顺德忠臣电器有限公司;UV-2600 紫外可见分光光度计 日本岛津公司;HU24FR3L 多功能榨汁机 韩国惠人电子有限公司;PAL- α 折光仪 日本 ATOGO 公司;PEN3 型电子鼻 德国 Airsense 公司;SA-4028 型电子舌 日本 Insent 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 鸭梨膏的制备工艺 鸭梨(可溶性固形物含量(soluble solids content, SSC)为 11.8 Brix°;果肉含水

率为 87.21%;pH 为 4.73;可滴定酸含量为 0.06 g/mL)洗净、去核、切块后立即榨汁,收集于预先加入护色剂的容器中,混匀后过 200 目筛得清汁,采用传统煮沸浓缩,浓缩过程中不断撇去浮沫,至白利度为 70±1 Brix°时浓缩结束,趁热分装得成品。

由于梨膏过于粘稠,需要稀释后测定有关指标,并进行品尝试验。取鸭梨膏适量,加水稀释至与原初梨汁相同的 SSC(11.8 Brix°),于 6000 r/min 离心 15 min,取上清液为梨膏稀释样品,进行有关指标的测定分析。

1.2.2 单因素实验 参考其它文献报道^[2]和预实验结果,选择抗坏血酸、柠檬酸和偏重亚硫酸钾为护色剂。以 Z 值为评价指标,通过单因素实验考察各成分不同剂量、单独使用的护色效果。

1.2.2.1 抗坏血酸添加量的确定 准确量取 1000 mL 梨汁,分别添加 0.01%、0.02%、0.03%、0.04%、0.05% (m/v)抗坏血酸,共 5 个水平,以 Z 值为评价指标,进行抗坏血酸最佳添加剂量的筛选。

1.2.2.2 柠檬酸添加量的确定 准确量取 1000 mL 梨汁,分别添加 0.02%、0.05%、0.10%、0.15%、0.20% (m/v)柠檬酸,共 5 个水平,以 Z 值为评价指标,进行柠檬酸最佳添加剂量的筛选。

1.2.2.3 偏重亚硫酸钾添加量的确定 准确量取 1000 mL 梨汁,分别添加 0.01%、0.015%、0.02%、0.025%、0.03%(m/v)偏重亚硫酸钾,共 5 个水平,以 Z 值为评价指标,进行偏重亚硫酸钾最佳添加剂量的筛选。

1.2.3 响应面实验 在单因素实验的基础上,采用 Design Expert 8.06 软件中的 Box-Behnken Design 设计响应面实验的因素和水平,三因素三水平试验设计见表 1。以 Z 值为响应值,对梨膏复合护色工艺进行优化。并在优化工艺条件下制备样品,通过品质指标检测和 Z 值分析对模型进行验证。

表 1 响应面实验因素与水平
Table 1 Response surface test factors and levels

水平	因素		
	A 抗坏血酸(%)	B 柠檬酸(%)	C 偏重亚硫酸钾(%)
-1	0.02	0.05	0.015
0	0.03	0.10	0.020
1	0.04	0.15	0.025

1.2.4 褐变度测定 参照赵欣等^[15]的方法略作改动。取梨膏稀释样品 4 mL,以蒸馏水作空白对照,以 OD_{420 nm} 值代表其褐变度。

1.2.5 总酚含量测定 参照付依依等^[16]的方法稍作修改。准确吸取 0.5 mg/mL 没食子酸标准液 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL 加水定容至 1.0 mL。分别取各浓度梯度标准液 0.5 mL 置于 10 mL 试管中,于标准管分别加入 0.5 mL 福林酚试剂,再加入 1.0 mL

Na₂CO₃(7%),加水定容至 6 mL,室温避光反应 1 h 后,于 765 nm 下测定吸光度值,以蒸馏水作为空白对照,绘制标准曲线。分别量取各梨膏稀释样品 0.5 mL 按照上述相同操作进行显色反应,所得结果带入回归方程 $y=0.0812x+0.1082(R^2=0.999)$,计算样品总酚含量。

1.2.6 总黄酮含量测定 总黄酮含量测定参照 Rekha 等^[17]的方法稍作修改。准确吸取 1 mg/mL 芦丁标准液 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mL,用 70% 乙醇定容至 1 mL。分别取各浓度梯度标准液 0.3 mL 置于 50 mL 具塞比色管中,于标准管分别加入 0.3 mL 亚硝酸钠(5%),6 min 后各加入 0.3 mL 硝酸铝(10%),混匀静置,6 min 后各加入 4 mL NaOH(1 mol/L),静置 10 min,于波长 510 nm 处测定吸光度,绘制标准曲线,同时做空白对照。分别量取各梨膏稀释样品 0.3 mL 按照上述相同操作进行显色反应,所得结果带入回归方程 $y=4.923x+0.1133(R^2=0.9993)$,计算样品总黄酮含量。

1.2.7 感官评价标准 取适量鸭梨膏于样品杯中,加水稀释至与原梨汁的 SSC(11.8 Brix^o)一致,以其色泽、气味、滋味、组织状态作为评价指标^[18],召集 5 位食品专业相关人员组成评定小组进行评价,评分标准见表 2。

1.2.8 Z-score 法综合评价模型的建立 Z-score 法综合评价模型的建立参考赵应征等^[13]的方法略作修改,计算公式如下:

$$Z_i = (X_i - \bar{X}_i) / S_i \quad \text{式(1)}$$

表 2 鸭梨膏感官评价标准

Table 2 Sensory evaluation standards of "Yali" pear paste

等级	色泽(2分)	气味(2分)	滋味(3分)	组织状态(3分)
好	亮黄色,色泽均匀(1.6~2.0分)	具有鸭梨特殊甜香气味,无焦糊感,无异味(1.6~2.0分)	酸甜感可口,口感清新(2.1~3.0分)	无正常视力可见异物,半透明膏状,状态稳定(2.1~3.0分)
较好	亮黄色,色泽较均匀(1.1~1.5分)	略有鸭梨特殊甜香气味,无焦糊感,无异味(1.1~1.5分)	酸甜感适中,口感清新(1.1~2.0分)	无正常视力可见异物,半透明膏状,状态较稳定(1.1~2.0分)
一般	微黄色,色泽不均匀(0.5~1.0分)	无鸭梨特殊甜香气味,略有异味(0.5~1.0分)	酸甜感失调,无清新感(0.5~1.0分)	无正常视力可见异物,略微透明膏状,状态较稳定(0.5~1.0分)

表 3 PEN3 型电子鼻传感器响应特征

Table 3 Response characteristics of PEN3 electronic nose sensor

编号	型号	传感器	响应特性
1	W1C	Aromatic	对芳香族化合物敏感
2	W5S	Broadrange	对氮氧化合物敏感
3	W3C	Aromatic	对氨类、芳香族化合物敏感
4	W6S	Hydrogen	对氢气敏感
5	W5C	Arom-aliph	对烷烃、芳香族化合物敏感
6	W1S	Broad-methane	对甲烷敏感
7	W1W	Sulphur-organic	对硫化物和萜烯类敏感
8	W2S	Broad-alcohol	对醇类和部分芳香族化合物敏感
9	W2W	Sulph-chlor	对有机硫化物和芳香族化合物敏感
10	W3S	Methane-aliph	对烷烃敏感

$$\sum Z_i = \sum Z_{i_{\text{高优}}} + \sum Z_{i_{\text{低优}}} \quad \text{式(2)}$$

式(1)中: X_i 为某一指标值, \bar{X}_i 为该指标均值, S_i 为该指标标准差;式(2)中: $\sum Z_i$ 表示该试验组各指标 Z_i 值总和, $Z_{i_{\text{高优}}}$ 为计算指标中数值越大结果越优的指标值, $Z_{i_{\text{低优}}}$ 为计算指标中数值越小结果越优的指标值。在计算 $\sum Z_i$ 时,对“高优”指标的 Z_i 值予以“加上”,对“低优”指标的 Z_i 值予以“减去”,使计算结果无量纲化,即 $\sum Z_i$ 数值越大代表结果越优。本研究中感官评分、总酚含量、总黄酮含量为“高优”指标,褐变度为“低优”指标。

1.2.9 电子鼻气味测定 参照 Hong 等^[19]的方法略作修改。取鸭梨膏稀释样品 6 mL 于顶空瓶中,于 40 °C 孵浴 30 min,采用顶空取样,电子鼻清洗时间 100 s,调零时间 5 s,准备时间 5 s,空气流速 400 mL/min,检测时间 120 s,选取 110~112 s 响应值用于数据分析。PEN3 型 10 种传感器的响应特性信息见表 3。

1.2.10 电子舌滋味测定 参照 Guan 等^[20]的方法略作修改。取鸭梨膏稀释样品 30 mL 于样品杯中,并按顺序摆放电极清洗液、校准液和参比液,用于电子舌测定。测定味觉指标包括酸味、苦味、涩味、咸味、鲜味、甜味、丰富度、回味-A 和回味-B,味觉测试条件见表 4。

1.3 数据处理

每个梨膏样品重复 3 次测定,以 Design Expert V8.0.6.1 软件进行响应面优化试验设计,以 Excel 软件进行数据分析、作图,以 GraphPad Prism 8 软件进行统计学处理,电子鼻采用 Winmuster 软件进行主成分分析和载荷分析。

表 4 电子舌滋味测定条件

Table 4 Electronic tongue taste determination conditions

顺序	处理时间
清洗液1	90 s
清洗液2	120 s
清洗液3	120 s
校准液	30 s, 20 min: 0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 0.5 mv
样品液	30 s
清洗液4	3 s
清洗液5	3 s
参比液	30 s

2 结果与分析

2.1 单因素实验结果

2.1.1 抗坏血酸添加量的影响 不同抗坏血酸添加量对鸭梨膏各品质指标及 Z 值的影响显著(表 5)。抗坏血酸的加入可明显降低梨膏的褐变度, 抗坏血酸添加量为 0.03% 时褐变度最低为 0.22, 之后继续增加抗坏血酸, 梨膏的褐变度基本不变或略有升高。总酚、总黄酮含量和感官评价得分则随添加量的增加总体呈先升后降趋势, 且抗坏血酸添加量为 0.03% 时, 梨膏感官得分、总酚、总黄酮含量均最高, 此时 Z 值达到峰值为 5.10, 梨膏色泽均匀呈亮黄色, 带有梨果特殊香味, 酸甜感适中, 为半透明膏状。这与徐佳等^[21]的研究结果相似, 随着异抗坏血酸钠添加量的逐渐增加, 对杏酒的褐变抑制率先上升后缓慢下降, 当异抗坏血酸钠添加量为 0.6~0.8 g/L 时对杏酒褐变抑制率最大。抗坏血酸的还原性远强于酚羟基, 可以通过自身氧化消耗氧化酶和活性氧, 抑制鲜梨汁中的酶促褐变和加工中的氧化褐变, 添加少量即可达到抑制酶促褐变的目的。但抗坏血酸氧化、转化后生成的多羟基酮类可通过多种非酶褐变途径生成褐

色物质。因此, 过量的抗坏血酸还会导致褐变度增加^[22]。综合考虑, 选择抗坏血酸添加比例为 0.02%、0.03%、0.04% 用作后续研究。

在本研究中, Z 值法综合评价结果与褐变度、感官评价得分、总酚、总黄酮含量单一指标评价结果一致, 表明建立的 Z 值法综合评价模型成立, 能够较好地反映指标间的变化关系。

2.1.2 柠檬酸添加量的影响 不同柠檬酸添加量对鸭梨膏各品质指标及 Z 值的影响显著(表 6)。柠檬酸的加入可明显降低梨膏的褐变度, 柠檬酸添加量为 0.05% 时褐变度最低为 0.23, 用量继续增加, 梨膏的褐变度显著升高($P < 0.05$)。总酚、总黄酮含量和感官评价得分则随添加量的增加总体呈先升后降趋势, 且柠檬酸添加量为 0.05% 时, 梨膏感官得分、总酚、总黄酮含量均较高, 此时 Z 值达到峰值为 1.84, 梨膏酸甜感适中, 状态稳定, 呈微黄色半透明膏状。柠檬酸是一种有机弱酸, 能够降低体系的 pH, 减缓美拉德反应的反应速率, 其自身的羧基还可与多酚氧化酶活性中心的 Cu^{2+} 螯合从而抑制多酚氧化酶的活性^[23], 防止梨膏褐变。张凯悦等^[24]研究发现 0.2% 的柠檬酸对黄冠梨汁褐变抑制效果最好; 何晓勇等^[25]研究表明 0.9 g/100 mL 的柠檬酸可显著降低花生芽菜样液的吸光度。因此, 这里选择柠檬酸添加比例 0.05%、0.10%、0.15% 作为后续研究。

2.1.3 偏重亚硫酸钾添加量的影响 不同偏重亚硫酸钾添加量对鸭梨膏各品质指标及 Z 值的影响显著(表 7)。偏重亚硫酸钾的加入可明显降低梨膏的褐变度, 偏重亚硫酸钾添加量为 0.02% 时褐变度最低为 0.17, 继续增加用量梨膏的褐变度显著升高($P < 0.05$)。总酚含量和感官评价得分则随添加量的增加总体呈先升后降趋势, 而总黄酮含量呈先降后升趋势, 当偏重亚硫酸钾添加量为 0.02% 时, Z 值达到峰值为 2.37, 梨膏呈微黄色半透明膏状, 酸甜感适中,

表 5 不同抗坏血酸添加量时 Z-score 法综合评价结果

Table 5 Comprehensive evaluation results of Z-score method with different sodium ascorbate addition

抗坏血酸添加量(%)	褐变度 X_1	感官得分 X_2	总酚含量($\mu\text{g/mL}$) X_3	总黄酮含量($\mu\text{g/mL}$) X_4	Z_{X1}	Z_{X2}	Z_{X3}	Z_{X4}	ΣZ_i
0.01	0.33 ^a	7.03 ^d	31.34 ^e	52.54 ^d	1.64 ^a	-1.06 ^e	-1.30 ^f	-0.54 ^d	-4.54 ^e
0.02	0.23 ^b	7.47 ^b	35.76 ^d	56.88 ^c	-0.36 ^b	0.04 ^b	-0.41 ^d	-0.12 ^e	-0.13 ^e
0.03	0.22 ^c	8.11 ^a	44.64 ^a	73.86 ^a	-0.54 ^c	1.65 ^a	1.37 ^a	1.54 ^a	5.10 ^a
0.04	0.22 ^c	7.36 ^c	37.13 ^e	46.62 ^c	-0.51 ^c	-0.23 ^c	-0.14 ^e	-1.12 ^e	-0.98 ^d
0.05	0.23 ^b	7.30 ^c	40.27 ^b	60.44 ^b	-0.37 ^b	-0.38 ^d	0.49 ^b	0.23 ^b	0.71 ^b

注: Z_{X1} 表示褐变度的 Z 分值, Z_{X2} 表示感官得分的 Z 分值, Z_{X3} 表示总酚含量的 Z 分值, Z_{X4} 表示总黄酮含量的 Z 分值, ΣZ_i 表示模型算法下各 Z 分值之和; 同列小写字母不同表示差异显著($P < 0.05$), 表 6、表 7 同。

表 6 不同柠檬酸添加量时 Z-score 法综合评价结果

Table 6 Comprehensive evaluation results of Z-score method with different citric acid addition

柠檬酸添加量(%)	褐变度 X_1	感官得分 X_2	总酚含量($\mu\text{g/mL}$) X_3	总黄酮含量($\mu\text{g/mL}$) X_4	Z_{X1}	Z_{X2}	Z_{X3}	Z_{X4}	ΣZ_i
0.02	0.27 ^b	6.87 ^d	28.87 ^e	37.94 ^d	0.00 ^e	-0.98 ^e	0.50 ^c	-0.90 ^d	-0.40 ^d
0.05	0.23 ^c	8.71 ^a	29.67 ^b	109.78 ^b	-1.77 ^d	4.00 ^a	0.90 ^b	0.94 ^b	1.84 ^a
0.10	0.27 ^b	7.54 ^b	26.34 ^f	120.83 ^a	0.10 ^b	0.84 ^e	-0.79 ^e	1.22 ^a	0.44 ^e
0.15	0.28 ^a	7.33 ^c	30.60 ^a	48.59 ^e	0.47 ^a	0.28 ^d	1.37 ^a	-0.63 ^c	0.74 ^b
0.20	0.28 ^a	7.59 ^b	27.96 ^d	48.20 ^f	0.42 ^a	0.98 ^b	0.04 ^d	-0.64 ^e	-0.60 ^e

表7 不同偏重亚硫酸钾添加量时 Z-score 法综合评价结果

Table 7 Comprehensive evaluation results of Z-score method with different emphasis on potassium sulfite addition

偏重亚硫酸钾添加量(%)	褐变度 X_1	感官得分 X_2	总酚含量($\mu\text{g/mL}$) X_3	总黄酮含量($\mu\text{g/mL}$) X_4	Z_{X1}	Z_{X2}	Z_{X3}	Z_{X4}	ΣZ_i
0.01	0.25 ^a	7.31 ^c	36.72 ^e	46.22 ^a	1.18 ^a	-0.10 ^c	-1.41 ^e	1.44 ^b	-1.25 ^d
0.015	0.21 ^b	7.54 ^b	39.04 ^c	24.12 ^d	0.00 ^b	0.51 ^b	0.58 ^c	-0.92 ^d	0.17 ^b
0.02	0.17 ^d	7.88 ^a	39.21 ^b	23.72 ^e	-1.21 ^e	1.39 ^a	0.72 ^b	-0.96 ^d	2.37 ^a
0.025	0.20 ^c	6.99 ^d	39.33 ^a	32.80 ^c	-0.31 ^c	-0.96 ^d	0.82 ^a	0.01 ^c	0.19 ^b
0.03	0.20 ^c	7.00 ^d	37.56 ^d	36.75 ^b	-0.49 ^d	-0.91 ^d	-0.69 ^d	0.43 ^b	-0.69 ^c

状态稳定。偏重亚硫酸钾是一种常见的食品多功能剂,对非酶褐变和酶促褐变均具有较好的抑制作用,同时可抑制微生物生长^[21]。许鹏丽等^[26]研究表明,0.002%~0.008%的亚硫酸钠对橙汁有较好的褐变抑制效果,且在此范围内褐变度随亚硫酸钠浓度的增大而降低,继续增大用量,橙汁褐变度则会升高,本研究结果与之吻合。综合考虑,选择偏重亚硫酸钾添加比例为0.015%、0.02%、0.025%。

2.2 响应面试验结果分析

2.2.1 响应面设计及结果 以Z值为响应值,通过响应面法对抗坏血酸添加量、柠檬酸添加量和偏重亚硫酸钾添加量进行回归分析,响应面试验设计及结果见表8。

表8 响应面试验设计与结果

Table 8 Response surface test design and results

试验号	A	B	C	Z_{X1}	Z_{X2}	Z_{X3}	Z_{X4}	ΣZ_i
1	-1	-1	0	1.32	6.33	0.29	-0.91	4.39
2	0	0	0	-0.32	2.22	-0.02	0.91	3.43
3	0	1	-1	-2.37	-5.09	-0.86	-1.22	-4.8
4	0	1	1	0.89	1.31	-0.45	-0.28	-0.32
5	1	0	1	-0.25	1.36	0.33	-0.37	1.57
6	1	1	0	-0.23	-3.51	0.30	0.22	-2.76
7	0	0	0	0.77	3.24	-0.40	0.06	5.13
8	-1	1	0	-0.26	1.62	4.32	-0.35	2.85
9	0	-1	-1	-0.35	0.45	-0.64	-0.67	-0.51
10	0	0	0	-0.51	-2.65	0.03	1.20	4.01
11	1	0	-1	1.70	-5.25	0.57	0.43	-5.96
12	0	0	0	1.16	4.58	-0.90	0.59	4.1
13	-1	0	-1	-0.58	3.18	-1.36	-1.52	0.87
14	0	-1	1	-0.28	-5.45	0.25	0.45	-1.48
15	1	-1	0	0.04	-1.80	2.91	1.62	2.7
16	0	0	0	0.51	-2.74	-0.55	1.48	3.32
17	-1	0	1	-1.00	2.22	-0.80	-1.64	0.77

注:A:抗坏血酸添加量;B:柠檬酸添加量;C:偏重亚硫酸钾添加量。

将试验结果进行二次多项回归拟合,得到回归方程: $Z=3.77-1.79A-1.27B+1.52C-0.99AB+1.91AC+1.20BC-0.56A^2-1.42B^2-4.13C^2$,二次回归模型 $P=0.0005<0.01$,说明该二次方程模型具有显著水平,回归模型的失拟项 $P=0.1348>0.05$,证明该模型的拟合度良好,试验设计合理,模型的残差可能是由于随机误差导致的。决定系数 $R^2=0.9784$,说明该模型成立,可以用来反映各因素对鸭梨膏的差异,可以通过该模型确定鸭梨膏的最佳护色剂添加量(表9)。

由表9可以看出抗坏血酸、柠檬酸、偏重亚硫酸钾添加量都对梨膏的Z值有显著影响($P<0.05$),且经过F值检验可以得到各因素对Z值的影响程度为

表9 回归模型方差分析

Table 9 Analysis of variance of regression model

变异来源	平方和	自由度	方差	F值	P值	显著性
模型	164.26	9	18.25	17.41	0.0005	**
A	24.87	1	24.87	23.73	0.0018	**
B	12.83	1	12.83	12.23	0.01	*
C	17.89	1	17.89	17.06	0.0044	**
AB	4.03	1	4.03	3.85	0.0906	
AC	14.55	1	14.55	13.88	0.0074	**
BC	5.96	1	5.96	5.69	0.0485	*
A ²	1.3	1	1.3	1.24	0.3016	
B ²	7.21	1	7.21	6.88	0.0343	*
C ²	71.78	1	71.78	68.47	<0.0001	**
残差	7.34	7	1.05			
失拟项	5.26	3	1.75	3.38	0.1348	不显著
纯误差	2.07	4	0.52			
合计	171.6	16				

注:**差异极显著($P<0.01$);*差异显著($P<0.05$)。

抗坏血酸添加量(A)>偏重亚硫酸钾添加量(C)>柠檬酸添加量(B)。此外,AB、A²项对Z值无显著影响($P>0.05$);BC、B²项对Z值影响显著($P<0.05$);AC、C²项对Z值影响极显著($P<0.01$)。

通过回归方程编织出的2D等高线图和3D响应面图形如图1所示。其反映了单因素A、B、C中任意一个变量取0水平时,另外两个单变量对Z值的影响^[27]。当两个因素间存在交互作用时,相应等高线图呈椭圆形或马鞍形,响应面图弯曲程度越大,代表该因素对Z值的影响就越大。抗坏血酸添加量(A)与偏重亚硫酸钾添加量(C)、柠檬酸添加量(B)与偏重亚硫酸钾添加量(C)交互作用明显,抗坏血酸添加量(A)与柠檬酸添加量(B)交互作用不明显,这与方差分析结果一致。

2.2.2 最佳护色工艺预测及验证实验 根据回归模型,预测鸭梨膏最佳护色条件为抗坏血酸添加量0.02%、柠檬酸添加量0.05%、偏重亚硫酸钾添加量0.02%。在此条件下平行制备鸭梨膏3份,测得其平均褐变度为0.201、感官得分为9.38、总酚含量为59.80 $\mu\text{g/mL}$ 、总黄酮含量为80.10 $\mu\text{g/mL}$,Z值为5.14,与预测值5.03接近,说明优化结果可靠。

2.3 鸭梨膏的风味评价

2.3.1 电子鼻对鸭梨膏的气味分析 采用主成分分析法将10种传感器的信号结果降维成第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2),2组鸭梨膏挥发性物质的总贡献率为98.87%(图2),充分涵盖了样品的主

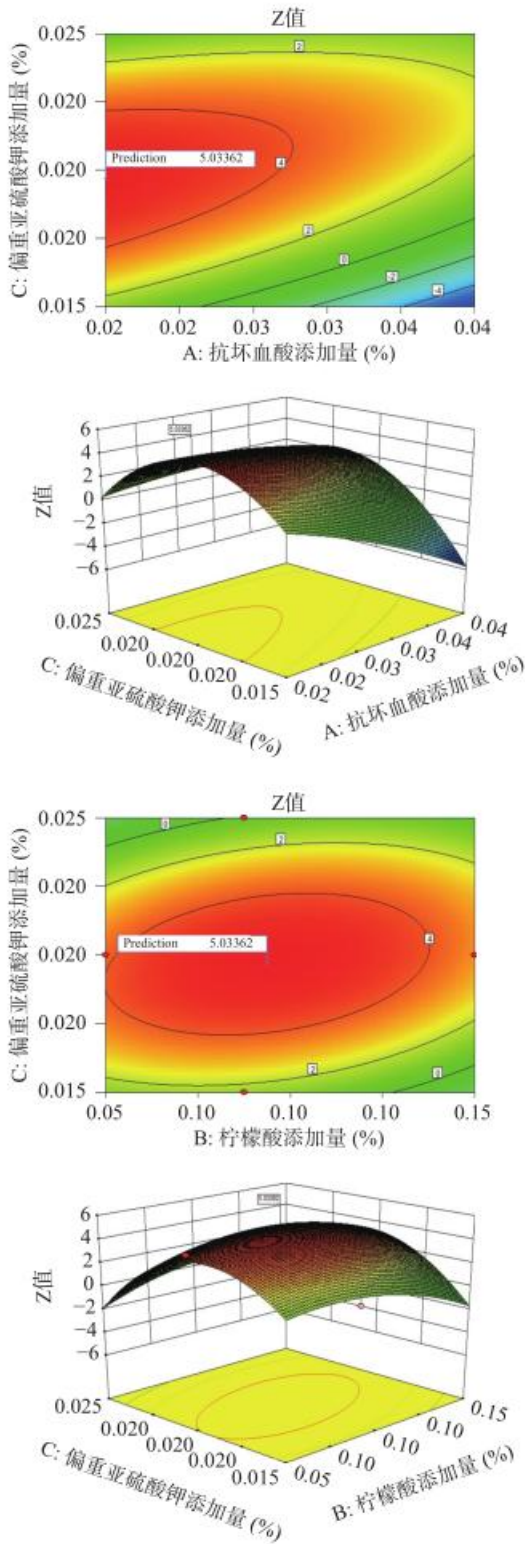


图 1 各因素对鸭梨膏 Z 值交互作用的等高线和响应面图
Fig.1 Contour and response surface diagram of interaction of various factors on Z value of "Yali" pear paste

要信息,且各组数据在 PC1 上的分布特征是决定区分效果的主要因素。护色梨膏和未护色梨膏在第一主成分可以实现完全分离,说明两种鸭梨膏在味觉指标上具有明显差异性,电子鼻可以准确识别和区分护色处理鸭梨膏和未护色鸭梨膏。

利用载荷分析对各传感器的区分作用进行分析,由图 3 可知,第一主成分(PC1)贡献率占比为

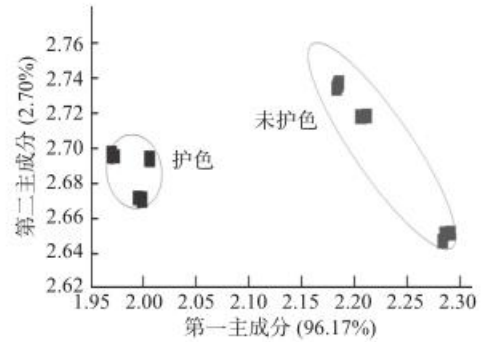


图 2 护色鸭梨膏和未护色鸭梨膏 PCA 结果
Fig.2 PCA result of color-protected and non color-protected "Yali" pear paste

96.17%, PC1 特征值越大对区分效果越有效,分布越靠近原点(0, 0)附近的传感器对样品的区分作用越小^[28]。W3C、W2W、W5S 和 W6S 这四种传感器具有明显的区分作用,其中 W3C(对氨基类、芳香族化合物敏感)传感器总贡献率最大,占到总变量的 98.87%,为用于区分护色鸭梨膏和未护色鸭梨膏的主要传感器。

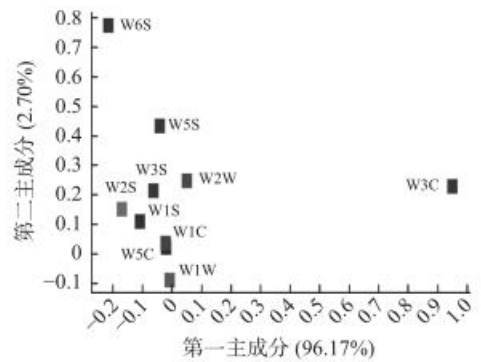


图 3 护色鸭梨膏和未护色鸭梨膏载荷贡献率分析图
Fig.3 Analysis of load contribution rate of color-protected and non color-protected "Yali" pear paste

2.3.2 电子舌对鸭梨膏的滋味分析 由图 4 可知,与未护色鸭梨膏相比,护色鸭梨膏的酸味和丰富度检测传感器响应值明显增大,甜味、苦味、涩味、回味-A、

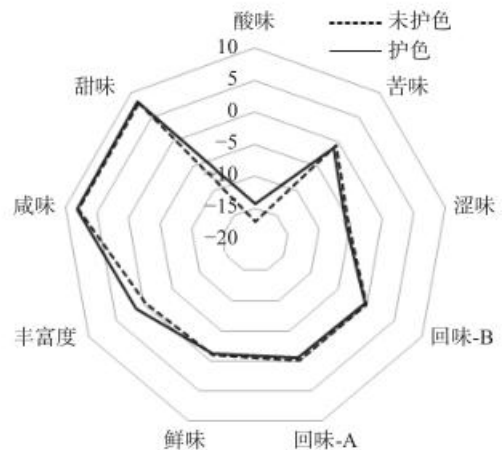


图 4 护色鸭梨膏和未护色鸭梨膏口味雷达图
Fig.4 Radar chart of taste of color-protected and non color-protected "Yali" pear paste

回味-B、鲜味、咸味检测传感器响应无明显差异。因此,通过对其酸味和丰富度进行测定,可以达到对护色鸭梨膏和未护色鸭梨膏的有效区分。

3 结论

通过单因素实验和响应面试验确定鸭梨膏最优护色工艺为:抗坏血酸添加量 0.02%(m/v)、柠檬酸添加量 0.05%(m/v)、偏重亚硫酸钾添加量 0.02%(m/v),此时鸭梨膏褐变度为 0.201、感官得分为 9.38、总酚含量为 59.80 $\mu\text{g/mL}$ 、总黄酮含量为 80.10 $\mu\text{g/mL}$,Z 值法综合评价得分为 5.14。添加护色剂可以有效降低梨膏的褐变度,提高总酚、总黄酮含量和感官评价得分。综合考虑褐变度、总酚含量、总黄酮含量和感官评分结果,建立 Z 值法综合评价模型,可以提高评价结果的科学性和客观性。利用电子舌和电子鼻等仿生感官仪器还可有效对护色和未护色鸭梨膏的气味和滋味进行区分和判别。

参考文献

- [1] 杨子涵,陈丹丹,李俊夫,等.果蔬汁中多酚介导的非酶褐变研究进展[J].食品工业科技,2021,42(24):367-375. [YANG Zihan, CHEN Dandan, LI Junfu, et al. Research progress of polyphenol mediated non enzymatic browning in fruit and vegetable juice[J]. Food Industry Technology, 2021, 42(24): 367-375.]
- [2] 赵鹏广,刘伟,尚俊杰,等.护色与浓缩工艺对梨膏品质的影响[J].食品研究与开发,2019,40(13):138-144. [ZHAO Pengguang, LIU Wei, SHANG Junjie, et al. Effects of color protection and concentration process on the quality of pear paste[J]. Food Research and Development, 2019, 40(13): 138-144.]
- [3] 孟然.南果梨膏加工工艺及其镇咳功效的初步研究[D].沈阳:沈阳农业大学,2018. [MENG Ran. Preliminary study on processing technology and antitussive effect of Nanguo pear paste[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2018.]
- [4] 陈树俊,赵辛,康俊杰,等.不同梨品种品质评价及温度对梨浓缩汁指标影响研究[J].食品工业科技,2015,36(17):326-329. [CHEN Shujun, ZHAO Xin, KANG Junjie, et al. Study on the quality evaluation of different pear varieties and the effect of temperature on the indexes of pear concentrated juice[J]. Food Industry Technology, 2015, 36(17): 326-329.]
- [5] ROUIDOUNG S, DOLAN K D, SIDDIQ M. Gallic acid as a protective antioxidant against anthocyanin degradation and color loss in vitamin-C fortified cranberry juice[J]. Food Chemistry, 2016, 210: 422-427.
- [6] VUKOSAVLJEVIĆ P, BUKVIĆ B, JANKOVIĆ M, et al. Change of juice color during raspberry processing in fruit juice and fruit juice concentrate[J]. Journal of Agricultural Sciences (Belgrade), 2006, 51(1): 99-115.
- [7] LI Ling, ZHANG Yinyin, FAN Xiaolan, et al. Relationship between activated oxygen metabolism and browning of "Yali" pears during storage[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2020, 44(4): e14392.
- [8] CHENG Yudou, LIU Liqin, FENG Yunxiao, et al. Effects of 1-MCP on fruit quality and core browning in "Yali" pears during cold storage[J]. Scientia Horticulturae, 2019, 243: 350-356.
- [9] WANG Wenhui, JIA Xiaohui, TONG Wei, et al. The comparison of storage ability of "Yali" pear in different soluble solids contents grades[J]. Journal of Fruit Science, 2018, 35(10): 1262-1270.
- [10] 关玉婷,李唯熙,温思萌,等.鸭梨功能性成分及食品开发研究进展[J].农产品加工,2021(6):59-62. [GUAN Yuting, LI Weixi, WEN Simeng, et al. Research progress on functional components and food development of Ya pear[J]. Agricultural Products Processing, 2021(6): 59-62.]
- [11] LI Xia, GAO Wenyuan, HUANG Lijing, et al. Antioxidant and antiinflammation capacities of some pear cultivars[J]. Journal of Food Science, 2011, 76(7): C985-C990.
- [12] LI Xia, ZHANG Junying, GAO Wenyuan, et al. Chemical composition and anti-inflammatory and antioxidant activities of eight pear cultivars[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(35): 8738-8744.
- [13] 赵应征,鲁翠涛,梅兴国.常用多指标综合评价法在优选实验中的应用[J].医学研究生学报,2004(7):624-626. [ZHAO Yingzheng, LU Cuitao, MEI Xingguo. Application of common multi index comprehensive evaluation method in optimization experiment[J]. Journal of Medical Postgraduates, 2004(7): 624-626.]
- [14] 潘宝骏.五种常用的多指标综合评价方法[J].海峡预防医学杂志,1998(2):63-66. [PAN Baojun. Five commonly used multi index comprehensive evaluation methods[J]. Strait Journal of Preventive Medicine, 1998(2): 63-66.]
- [15] 赵欣,韩建欣,武晋海,等.响应面法优化复合护色剂对柿汁褐变的影响[J].中国食品添加剂,2022,33(1):146-153. [ZHAO Xin, HAN Jianxin, WU Jinhai, et al. Effect of compound color protectants on browning of persimmon juice optimized by response surface methodology[J]. Chinese Food Additives, 2022, 33(1): 146-153.]
- [16] 付依依,王永霞,李月,等.沙棘原浆发酵功能饮料的研制及其品质特征和抗氧化活性评价[J].食品科技,2022,47(1):123-131. [FU Yiyi, WANG Yongxia, LI Yue, et al. Development, quality characteristics and antioxidant activity evaluation of seabuckthorn puree fermented functional beverage[J]. Food Technology, 2022, 47(1): 123-131.]
- [17] REKHA C, POORNIMA G, MANASA M, et al. Ascorbic acid, total phenol content and antioxidant activity of fresh juices of four ripe and unripe citrus fruits[J]. Chemical Science Transactions, 2012, 1(2): 303-310.
- [18] T/AHFIA 037-2019. 砀山梨膏[S].安徽:安徽省食品行业协会,2019. [T/AHFIA 037-2019. Dangshan pear paste[S]. Anhui, Anhui Food Industry Association, 2019.]
- [19] HONG S J, JEONG H, YOON S, et al. A comprehensive study for taste and odor compounds using electronic tongue and nose in broccoli stem with different thermal processing[J]. Food Science and Biotechnology, 2022, 31(2): 191-201.
- [20] GUAN Chunbo, LIU Tingting, LI Quanhong, et al. Analyzing the effect of baking on the flavor of defatted tiger nut flour by E-tongue, E-nose and HS-SPME-GC-MS[J]. Foods, 2022, 11(3): 446.
- [21] 徐佳,涂智鸿,杨建飞,等.复合护色剂抑制杏酒褐变的工艺优化[J].食品工业科技,2021,42(12):168-175. [XU Jia, TU Zhihong, YANG Jianfei, et al. Process optimization of inhibiting

browning of apricot wine with compound color protectants[J]. *Food Industry Technology*, 2021, 42(12): 168-175.]

[22] 贾玉,张芳,王梦茹,等.超声波辅助异抗坏血酸处理对贮藏期鲜切苹果的护色作用[J].*保鲜与加工*,2021,21(10):15-22. [JIA Yu, ZHANG Fang, WANG Mengru, et al. Effect of ultrasonic assisted isoascorbic acid treatment on color protection of fresh cut apples during storage[J]. *Preservation and Processing*, 2021, 21(10): 15-22.]

[23] 许青莲,税玉儒,邱叶,等.微波真空干燥柠檬片护色剂配方优化及其品质变化[J].*食品工业科技*,2022,43(8):238-248. [XU Qinglian, SHUI Yuru, QIU Ye, et al. Formulation optimization and quality change of color fixative for microwave vacuum drying lemon tablets[J]. *Food Industry Technology*, 2022, 43(8): 238-248.]

[24] 张凯悦,朱筱琪,秦靖,等.黄冠梨汁无硫护色剂配方的筛选[J].*保鲜与加工*,2021,21(4):48-53. [ZHANG Kaiyue, ZHU Xiaoqi, QIN Jing, et al. Screening of sulfur free color protectant formula for Huangguan pear juice[J]. *Preservation and Processing*, 2021, 21(4): 48-53.]

[25] 何晓勇,孔欣欣,贾庆超.响应曲面法优化花生芽菜护色剂配方[J].*中国食品添加剂*,2022,33(2):88-93. [HE Xiaoyong, KONG Xinxin, JIA Qingchao. Optimization of color protectant formulation of peanut sprouts by response surface methodology[J]. *Chinese Food Additives*, 2022, 33(2): 88-93.]

[26] 许鹏丽,肖凯军,郭祀远.抑制巴西柳橙汁褐变的研究[J].*中国食品添加剂*,2009(2):116-121. [XU Pengli, XIAO Kaijun, GUO Siyuan. Study on inhibiting browning of Brazilian orange juice[J]. *Chinese Food Additives*, 2009(2): 116-121.]

[27] 王明雪,赵江丽,程玉豆,等.雪花梨汁超高压处理工艺参数优化[J].*现代食品科技*,2022,38(3):203-210. [WANG Mingxue, ZHAO Jiangli, CHENG Yudou, et al. Optimization of process parameters for ultra high pressure treatment of Xuehua pear juice[J]. *Modern Food Technology*, 2022, 38(3): 203-210.]

[28] 岳盈肖,闫子茹,赵江丽,等.利用电子鼻解析采后深州蜜桃品质变化[J].*保鲜与加工*,2021,21(8):101-108. [YUE Yingxiao, YAN Ziruo, ZHAO Jiangli, et al. Analysis of quality changes of post harvest Shenzhou peach by electronic nose[J]. *Preservation and Processing*, 2021, 21(8): 101-108.]