模糊数学法在稻米增香效果评定中的应用

毛锦生 施汉堂 朱凝红

(无锡轻工大学工程设计研究所,无锡 214036)

摘要 应用模糊数学理论建立了一套大米增香剂对普粳米增香效果的评定方法,并用 GC-MS 方法验证,该评定方法成为大米增香剂研究和检测的重要手段之一。

关键词 感官评定;模糊数学;大米增香剂

中图分类号 TS212

0 前 言

香米是我国和东南亚人们喜爱的主食之一,因其诱人的清香,丰富的营养而名誉中外。但由于香米亩产低,种植区域受限,而要靠基因工程进行品种改良在短期内尚有难处,同时存在优良品种种植数年后退化的问题,因此,大米增香是大米食用品质改良必不可少的内容。

我们在稻米增香研究过程中,发现食品感官质量的好坏没有一个统一划分的界限,即具有模糊性。为此,我们从差别检验法、排序法、评分法、加权平均法和模糊综合评判法等食品风味质量评价方法^[1]中,选择模糊综合评判法作为检测增香剂对普通米增香效果的方法,并经顶空分析法验证。

据文献报道^[2],在香米香气中具有特征香气的部分为香气浓缩液的碱性部分。因此,笔者为了提高检测灵敏度减少其它组分的干扰和便于分析,在验证感官评定方法时,收集和分析了米饭碱性挥发物。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

普通米:购于无锡市三里桥米市;

香粳米:收集于靖江市经本院碾米机碾成精米,于 -20°C 密封贮藏;

增香米:自制;

泰国香米:无锡邦达食品化学有限公司提供;

重蒸乙醚:AR,上海马陆制药厂;

2-乙酰基吡啶:99.9%,Sigma 公司;

已活化无水 Na_2SO_4 :AR,宜兴市第二化学试剂厂;

收稿日期:1997-07-14

第一作者:毛锦生,男,1964年7月生,工学硕士,工程师

2, 4, 6-三甲基吡啶 (TMP): The British drug houses LT. D.

AF60 30% 硅酮乳液: 上海纺织高等专科学校;

SDE装置: 本校中央研究所提供;

GC-MS仪: 美国 Finnigan MAT4610B;

所用玻璃仪器均应在 120℃ 烘 2 h.

1.2 实验方法

1.2.1 试剂的制备 制备无挥发物水、无挥发物消泡液及 30×10^{-6} 的 TMP 液。

1.2.2 大米加速陈化贮藏方法 取普通米、增香米和香粳米每一品种为 3 份, 每份为 200 g, 分别装入 80 μ m 厚食品袋中密封。置于相对湿度 80%、温度为 45℃ 的恒温箱中, 分别放置 7, 14, 21 d.

1.2.3 米饭制作 每隔一周取加速陈化贮藏大米 200 g 放入电饭煲中, 加入适量的水, 蒸煮至熟。同样制得贮藏后的香粳米、普通米的米饭。

1.2.4 米饭特征香气性质的模糊综合评价

1) 确定评价对象的因素集

特征香气相似性: 米饭特征香气与天然香米香气的相似程度;

特征香气嗅感性: 能使人引起香感觉的程度, 亦称香气强度;

特征香气滞留: 将米经加速陈化贮藏后的香气嗅感程度;

米饭的口感性: 能使人引起味感的程度。

2) 确定评价集 优、良、中、差。

3) 确定各因素的权重集 评判时的权值对评判结果影响很大, 而评估人员的立场、经历及看问题的方法不同, 评判会有差异, 而权值的差异对整个评判结果影响更大。解决这一问题的最好方法是由专家组成评估小组, 通过讨论达成共识; 如不统一, 则采用模糊综合法, 通过各自问卷的形式获得统一数据, 笔者所用的权重集为 $A = (0.3, 0.2, 0.3, 0.2)$ 。

4) 评香方式 将进行 3 周贮藏的米煮成饭, 开盖后 10 min 内, 对特征香气的相似性、嗅感性、滞留性及米饭的口感进行评价。由 10 位评价人员参加, 评判在充满新鲜空气的室内进行。

1.2.5 增香米、普通米及泰国香米的 SDE 收集 天然香粳大米的香气一部分由大米本身所固有, 另一部分由煮饭时生成的反应型香精所构成^[3]。为了完整地收集香米饭香气, 笔者采用 SDE 装置。

SDE 萃取所用的轻重介质及具体收集香米饭顶空气体方法如下:

重介质: 在 1000 mL 烧瓶中加入 200 g 增香米, 600 mL 无挥发物水, 5 mL 30.0×10^{-6} TMP, 50 mL 消泡液

轻介质: 在 250 mL 烧瓶中加入 80 mL 2% H_2SO_4 液, 磁力搅拌子, 120 mL 重蒸乙醚。

上述轻重介质先进行 SDE 萃取 2 h, 将所得的轻介质用 250 mL 分液漏斗进行分离得酸层 A 和醚层 A', 然后将醚层 A' 用 30 mL 20 g/L H_2SO_4 溶液进行 3 次萃取和分离。分离所得的酸层并入酸层 A, 再加入 120 mL 重蒸乙醚边搅拌边用 $NaHCO_3$ 中和至无气泡为止, 然后再用 500 mL 分液漏斗将之分离得醚层 B 和水层 B'。对水层 B' 每次用 30 mL 重蒸乙醚萃取 3 次, 萃取所得醚层并入醚层 B 中; 对上述醚层 B 再用 60 g 已活化的无水 Na_2SO_4 干燥过夜。

然后过滤,最后在玻璃毛细管蒸馏柱上浓缩到 0.2 mL.

普通无香米 泰国香米 SDE收集方法同上,所提取的碱性挥发物浓缩至 0.2 mL.

1.2.6 碱性浓缩液 GC-M S分析 GC-M S仪: 美国 Finnigan MAT4610B,电离电压 70 eV,离子源温度 190 °C,载气 He 1 mL/min,毛细管柱 0.25 mm× 30 m PEG-20M.

2 结果与讨论

2.1 模糊综合评判结果

其香米特征香气性质模糊综合评价结果见表 1.

表 1 香米特征香气评价统计结果

因素集	特征香气相似性				特征香气嗅感性				特征香气滞留性				米饭口感			
	优	良	中	差	优	良	中	差	优	良	中	差	优	良	中	差
增香米	0.2	0.8	0	0	0.9	0.1	0	0	0.7	0.2	0.1	0	0.9	0.1	0	0
香粳	0.9	0.1	0	0	0.7	0.2	0.1	0	0	0.2	0.6	0.2	0.9	0.1	0	0

增香米的模糊数学法求峰值运算如下:

模糊评判矩阵

$$R_1 = \begin{vmatrix} 0.2 & 0.8 & 0 & 0 \\ 0.9 & 0.1 & 0 & 0 \\ 0.7 & 0.2 & 0.1 & 0 \\ 0.9 & 0.1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$B_1 = AR_1 = (0.3 \quad 0.2 \quad 0.3 \quad 0.2) \begin{vmatrix} 0.2 & 0.8 & 0 & 0 \\ 0.9 & 0.1 & 0 & 0 \\ 0.7 & 0.2 & 0.1 & 0 \\ 0.9 & 0.1 & 0 & 0 \end{vmatrix} = (Y_{11} Y_{21} Y_{31} Y_{41})$$

$$Y_{11} = (0.3 \wedge 0.2) \vee (0.2 \wedge 0.9) \vee (0.3 \wedge 0.7) \vee (0.2 \wedge 0.9) = 0.3$$

$$Y_{21} = (0.3 \wedge 0.8) \vee (0.2 \wedge 0.1) \vee (0.3 \wedge 0.2) \vee (0.2 \wedge 0.1) = 0.3$$

$$Y_{31} = (0.3 \wedge 0) \vee (0.2 \wedge 0) \vee (0.3 \wedge 0.1) \vee (0.2 \wedge 0) = 0.1$$

$$Y_{41} = 0$$

$$B_1 = (0.3 \quad 0.3 \quad 0.1 \quad 0)$$

归一化得 $B_1 = (0.43 \quad 0.43 \quad 0.140)$.

天然香米的模糊数学法求峰运算如下:

模糊评判矩阵

$$R_2 = \begin{vmatrix} 0.9 & 0.1 & 0 & 0 \\ 0.7 & 0.2 & 0.1 & 0 \\ 0 & 0.2 & 0.6 & 0.2 \\ 0.9 & 0.1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$B_2 = AR_2(0.3 \quad 0.2 \quad 0.3 \quad 0.2) \begin{vmatrix} 0.9 & 0.1 & 0 & 0 \\ 0.7 & 0.2 & 0.1 & 0 \\ 0 & 0.2 & 0.6 & 0 \\ 0 & 0.2 & 0.6 & 0.2 \\ 0.9 & 0.1 & 0 & 0 \end{vmatrix} = (Y_{21} Y_{22} Y_{23} Y_{24})$$

$$Y_{21} = (0.3 \wedge 0.9) \vee (0.2 \wedge 0.7) \vee (0.3 \wedge 0) \vee (0.2 \wedge 0.9) = 0.3$$

$$Y_{22} = (0.3 \wedge 0.1) \vee 0.2 \wedge 0.2) \vee (0.3 \wedge 0.2) \vee 0.2 \wedge 0.1) = 0.2$$

$$Y_{23} = (0.3 \wedge 0) \vee (0.2 \wedge 0.1) \vee (0.3 \wedge 0.6) \vee (0.2 \wedge 0) = 0.3$$

$$Y_{24} = (0.3 \wedge 0) \vee 0.2 \wedge 0) \vee 0.3 \wedge 0.2) \vee (0.2 \wedge 0) = 0.2$$

$$B_2 = (0.3 \quad 0.2 \quad 0.3 \quad 0.2)$$

由结果可以看出,增香米的峰值为0.43(优),天然香米的峰值为0.30(优),所以增香米综合指标达到甚至超过了普通香米指标。这主要表现在增香米具有强烈的爆玉米花香特征香气以及良好的留香效果。

2.2 结果仪器分析验证

对米饭挥发物进行顶空气体收集及GC-MS分析,以定量加入内标2,4,6-三甲基吡啶为基准,将主要香气贡献物和主要挥发物峰面积与其比较得表2。

表2 主要香气贡献物的定量分析

名称	增香米		泰国香米		普通大米	
	峰面积 (%)	相对含量	峰面积 (%)	相对含量	峰面积 (%)	相对含量
内标 TMP	1.4610	1	1.2766	1	0.3548	1
2,6-二甲基吡嗪	0.7852	0.5374	0.2883	0.2258	0	0
2,3-二甲基吡嗪	0.5415	0.3706	0.2306	0.1806	0	0
2-甲基-5-乙基吡嗪	0.9256	0.6335	0.5443	0.4246	0	0
2-甲基-3-乙基吡嗪	0.5658	0.3873	0.141	0.1104	0.221	0.0623
2-甲基吡嗪	2.4126	1.651	1.0759	0.8428	0.0762	0.2115
2-甲氧基吡嗪	0.5523	0.378	0.394	0.3086	0	0
糠醇	6.8312	4.6757	1.8115	1.419	0.2489	0.7015
糠醛	10.5803	7.2418	18.714	14.659	0.2003	0.5645
5-甲基糠醛	1.7546	1.201	3.448	2.7016	0.0241	0.0679
2-乙酰基呋喃	0.4947	0.3386	0.6214	0.4868	0	0

注:由于2-乙酰基吡咯啉含量太小,无法测定峰面积,故无法定量比较。

由表可知:

1) 香米特征香气物2-乙酰基吡咯啉^[4]存在于增香米和泰国香米中,不存在于普通大米中^[5]。

2) 在增香米和泰国香米中初步证实了以前在米饭挥发物中从未报道过的化合物,分别为:2-甲氧基吡嗪、2-甲基-5-乙基吡嗪、2-甲基-3-乙基吡嗪,同时还找到2-甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪和2,3-二甲基吡嗪3种爆玉米花香的物质。

3) 米饭挥发物中的吡嗪类化合物,除2-甲氧基吡嗪外,其余含量均为增香米>泰国香米>普通大米。

4) 米饭挥发物中的呋喃类化合物含量为增香米>泰国香米>普通香米。并且发现2-乙酰基呋喃为增香米和泰国香米所特有的香味物,而普通大米中并无此物。

用笔者所研制的大米增香剂生产增香大米,不仅增加了原普通大米中未检测出的特征香气物2-乙酰基吡咯啉,而且大大地提高了普通米中日本稻米增香剂主要香气贡献物——糠醇^[6]的含量,还增加了一些原普通大米中没有的物质如2-甲基-5-乙基吡嗪、2-甲基-3-乙基吡嗪和2-乙酰基呋喃,并使得其他吡嗪及呋喃类化合物含量达到或接近甚至超过了泰国香米中的含量。这就是增香米饭香气>泰国香米香气>普通大米香气的原因所在。因此,证实了模糊综合评判评香所得的结论:即增香米米饭香气>泰国香米香气>普通大米香气。

3 结 语

通过顶空气体分析和近代仪器分析所验证,在评判大米增香效果中应用模糊综合评判法是一种较为适宜的方法。通过应用模糊综合评判方法,不仅消除了其他各种感官评定方法的人为随意性,而且建立了一套为科学仪器分析所证实了的简单易行的评判方法。为国家“九五”攻关项目“大米增香剂的研制”的顺利完成提供了必要的检测手段。

参 考 文 献

- 1 余疾风. 现代食品感官分析技术. 成都: 四川科学出版社, 1991
- 2 顾建明. 香米芳香物的检测、合成和应用: [博士论文]. 无锡: 无锡轻工大学, 1995
- 3 毛锦生, 姚惠源, 张晖. 香米香气成分在香米中存在形式及状态的研究. 粮食与饲料工业, 1998, 130(20): 15~ 17
- 4 Buttery R G, Ling L C, Juliano B O, et al. Cooked Rice Aroma and 2-Acetyl-1-pyrroline. J Agric Food Chem, 1983, 31: 823~ 826
- 5 毛锦生. 稳定型大米增香剂的研究: [硕士论文]. 无锡: 无锡轻工大学, 1997
- 6 元明健二, 川合信行. 米饭风味改良组成物和风味改良米饭的制造方法. 日本专利, 08294366. 1996-11-12

An Approach to Fuzzy Mathematic on Determining Rice Flavor Enhancement

Mao Jinsheng Shi Hantang Zhu Ninghong

(WuXi University of Light Industry, WuXi 214036)

Abstract The method of sensory evaluation of "scented" rice based on fuzzy mathematic was developed and then examined by with the technique of GC-MS. It becomes one of main methods studying on rice flavor.

Key words sensory evaluation; fuzzy mathematics; rice flavor enhancer; GC-MS

(责任编辑: 陈 娇)