

## 不同工艺热反应风味香料的电子鼻检测

朱丽云 张拥军\* 何杰民 蒋家新 金 晖  
(中国计量学院生命科学学院 浙江杭州 310018)

**摘要** 为评价不同反应工艺对天然香料风味的影响,首先通过正交试验,研究以香菇提取液为基料,结合其它前体物质进行 Maillard 反应制备新型风味调料,再通过电子鼻 PEN3 系统动态采集 9 组不同香料芳香成分,得到电子鼻的响应值,采用 PCA、LDA 模式识别方法进行数据分析。结果表明,在基本配方条件下,添加赖氨酸、木糖和甘油,在 110 °C 条件下热反应 120 min,可制得风味浓郁的新型风味调料,利用电子鼻能够无损检测并区分不同处理工艺的热反应香料。

**关键词** 电子鼻;热反应香料;检测  
**文章编号** 1009-7848(2012)02-0207-06

热反应香料是最近 30 年发展起来的一类新型食用香料,其形成的化学机理是 Maillard 反应,它是食品热加工过程中产生香味的主要途径之一。Maillard 反应技术在香料领域中的应用打破了传统的香料调配和生产工艺范畴,是一全新的香料生产应用技术。产品在加热时产生的香气,具有更自然、更诱人、更逼真的香味效果。利用 Maillard 反应生成的香料属于天然香料,被美国食品药品监督管理局(FDA)认定为一般公认安全的产品(GRAS)。目前,国外对 Maillard 反应的研究十分活跃,从已发表的专利文献<sup>[1-3]</sup>看,美、英、德 3 国大多以在纯氨基酸和糖为主体的模拟体系中合成美拉德反应产物(Maillard Reaction Products,MRPs)增香调味品,从中了解某个前体加热后生成哪些香成分以及它们的生成途径和机理,用这种方法来追溯各种香成分的来源。

香菇(*Lentinus edodes*)属于担子菌纲、伞菌目、口蘑科、香菇属,是目前世界上第二大宗人工栽培的食用菌。香菇中含有丰富的氨基酸、蛋白质、维生素、糖类、矿物元素等营养成分,以及作为功效成分的多糖类物质。目前提取香菇多糖一般采用水提醇沉的制备方法,其上清液回收酒精后

一般作为废液(仍含有较多的氨基酸、还原糖等营养物质)处理,目前鲜有研究报道。本文作者在配合一些前体物质进行高温热反应时发现,当控制一定的反应条件时,上清液中的小分子物质会与前体物质发生 Maillard 反应,产生浓郁的麻油香气。Maillard 反应所产生的风味成分非常复杂,采用 GC/MS 法分析其香气成分操作比较繁杂。电子鼻作为一种分析、识别和检测复杂气味和大多数挥发性成分的仪器,给予样品中挥发成分的整体信息,也称“指纹”数据,是分析成分复杂的香气物质的理想工具。目前国内外对电子鼻的研究比较活跃<sup>[3-5]</sup>,如用电子鼻来检测橄榄油及其它食用油是否变质,以及鱼、肉、蔬菜、水果等的新鲜度等。

本文用电子鼻无损检测技术分析提取香菇多糖后的上清液在不同反应条件下制备热反应香料的风味成分,并与感官评价进行对照,为此类香料在今后工业化生产中的快速检测提供参考。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

浙江丽水产香菇,木糖、赖氨酸、乙醇、无水碳酸钾、柠檬酸、甘油均为分析纯试剂。

德国 AIRSENSE 公司 PEN3 型便携式电子鼻系统,高压蒸汽灭菌锅,梅特勒精密 pH 计。

#### 1.2 实验过程

1.2.1 香菇醇提液提取工艺流程 原料处理→干

收稿日期:2011-02-28

作者简介:朱丽云,女,1976 年出生,讲师

通讯作者:张拥军

燥称重→提取香菇多糖→离心 (3 000 r/min, 20 min)→上清液→80%酒精沉淀多糖→离心 (2 000 r/min, 10 min)→上清液蒸发浓缩至无酒精→香菇提取液。

1.2.2 Maillard 反应工艺 将 25 g 木糖和 25 g 赖氨酸溶于 150 mL 香菇提取液中, 加入一定量甘油, 控制含水量分别为 25%、35%及 45%。将溶液均分为 3 份, 分别用 0.5 mol/L 柠檬酸溶液或碳酸

钾溶液调节其 pH 为 6、7 和 8, 得到 3 个模型体系, 即 pH 6、pH 7 和 pH 8 体系。将这 3 个模型体系溶液分置于密封的玻璃瓶中, 在表 1 条件下进行反应, 得到天然风味香料。

1.2.3 热反应工艺的因素水平确定 根据单因素预试验的最适条件, 按照正交试验设计影响风味的 4 个因素, 即 pH 值、提取时间、温度、含水量, 采用  $L_9(3^4)$  因素与水平进行条件优化, 见表 1。

表 1 试验因素水平表

Table 1 Factor and level table of experiment

因素	水平		
	1	2	3
A (pH 值)	6	7	8
B (反应时间/min)	100	120	140
C (反应温度/°C)	100	110	120
D (含水量/%)	25	35	45

1.2.4 感官评定方法 采用可接受性检验, 选定 8 位有经验的感官评定员对样品按指定的特性依据强度及嗜好程度排序。评定员对反应后的风味料就麻油味强弱、麻油味柔和度和焦糊异味强弱 3 个指标进行评分。以 9 分制评分, 非常不喜欢为 1 分, 很不喜欢为 2 分, 不喜欢为 3 分, 不太喜欢为 4 分, 一般为 5 分, 稍喜欢为 6 分, 喜欢为 7 分, 很喜欢为 8 分, 非常喜欢为 9 分。评分越高, 样品的麻油味越强, 柔和度越高, 焦糊异味越弱。

1.2.5 电子鼻检测 PEN3 型便携式电子鼻 (Portable Electronic nose) 由气体采集流向控制系统、气敏传感器阵列、信号处理子系统和模式识别子系统 4 部分组成, 包含 10 个金属氧化物传感器阵列, 其敏感性和选择性  $10^6$ ~ $10^9$  级。有如下几个步骤: 取样, 洗样, 解吸附, 注入, 清洗, 冷却, 准备再次吸附样品气体, 进入下一循环。

准确量取样品 2 mL, 注入 150 mL 玻璃试管中, 用保鲜膜密封 30 min 后, 通过顶空抽样的方法用电子鼻检测, 检测时间 60 s, 传感器清洗时间 100 s, 每类样品 12 个重复。检测时先用 EDU 处理, 然后注入电子鼻中进行检测。

1.2.6 数据分析方法 目前电子鼻常用的模式识别方法有主成分分析、判别函数分析、聚类分析以

及人工神经网络。本文采用 SAS 8.0 对原始数据进行主成分分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交试验结果

由表 2 可知, 极差最大的为 D 因素, 其次为 A、C、B 因素, 说明 D 因素即水分含量的改变对热反应香料的影响最大, 其次为 pH 值、反应温度、反应时间。综合各因素  $K_i$  值以及直观比较得出最佳组合条件为  $A_1B_3C_2D_1$ 。由表 3 可知, 4 因素对实验结果的影响均无显著差异。综合考虑各种因素, 确定反应条件为  $A_1B_2C_2D_1$ 。

### 2.2 样品预处理对传感器响应信号的影响

图 1 为电子鼻 10 个传感器的电导率比值随时间变化的响应曲线图。该图中每条曲线代表一个传感器, 曲线上的点代表香料的芳香成分通过传感器通道时, 相对电阻率 ( $G/G_0$ ) 随时间的变化情况。样品气体经 EDU 处理后, 电子鼻传感器的响应曲线先升高而后趋于平稳, 这可能是因为样品气体经富集与解吸附后, 被注入电子鼻, 造成传感器阵列室内气相成分急剧变化, 并很快恢复正常。因样品响应曲线在 30~40 s 间信号曲线较为平稳, 故以下实验选用 40 s。

表2 正交试验设计及结果表  
Table 2 Design and results of orthogonal test

组合	因素				感官评价得分
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	7.75
2	1	2	2	2	6.87
3	1	3	3	3	5.75
4	2	1	2	3	4.25
5	2	2	3	1	5.25
6	2	3	1	2	4.50
7	3	1	3	2	3.87
8	3	2	1	3	3.50
9	3	3	2	1	8.12
$K_1$	6.79	5.29	5.25	7.04	
$K_2$	4.67	5.21	6.41	5.08	
$K_3$	5.16	6.12	4.96	4.50	
极差(R)	2.12	0.91	1.45	2.54	

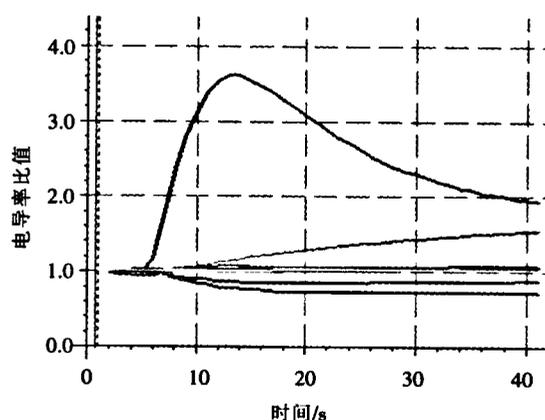


图1 传感器对香料样品的响应曲线  
Fig.1 Response curve of sensor on spice sample

为了更好地观察和分析电子鼻的10个传感器对不同工艺热反应香料的变化情况,进行了样品电子鼻传感器信号数据的指纹图分析,即把10个传感器按照间隔36度均匀排列在圆周上,将每个传感器的最大响应值取出并标识,形成雷达图。图2~图10为9组样品在40s时的雷达图。

由电子鼻对热反应香料芳香特征的响应试验,得出电子鼻对热反应香料的芳香成分有明显的响应,并且每个传感器对热反应香料的响应各

不相同,表明用电子鼻PEN3系统分析热反应香料是可行的。传感器2、6、7、9较其它传感器有更高的相对电阻率值,其中2号传感器对氮氧化物类物质最为灵敏,6号传感器对甲烷类物质最灵敏,7号传感器对硫化物类物质最灵敏,9号传感器对芳香类及有机硫化物类物质最灵敏。提示热反应香料中的芳香成分对传感器灵敏的以这几种成分为主,且经不同条件获得的热反应香料雷达图外形相似,说明其主体芳香类成分相近。

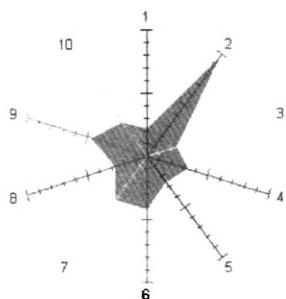


图2 1号样品雷达图

Fig.2 The radar character of No.1

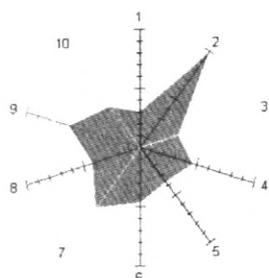


图3 2号样品雷达图

Fig.3 The radar character of No.2

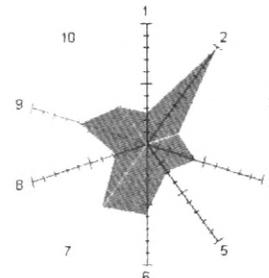


图4 3号样品雷达图

Fig.4 The radar character of No.3

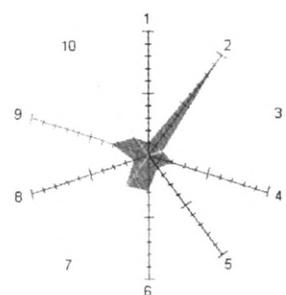


图5 4号样品雷达图

Fig.5 The radar character of No.4

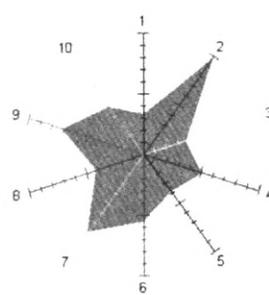


图6 5号样品雷达图

Fig.6 The radar character of No.5

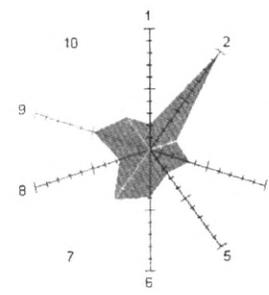


图7 6号样品雷达图

Fig.7 The radar character of No.6

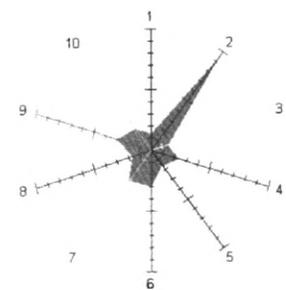


图8 7号样品雷达图

Fig.8 The radar character of No.7

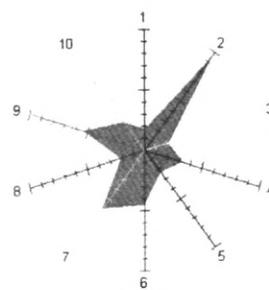


图9 8号样品雷达图

Fig.9 The radar character of No.8

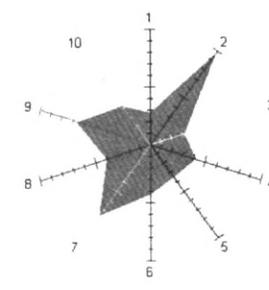


图10 9号样品雷达图

Fig.10 The radar character of No.9

### 2.3 主成分分析方法分析不同热反应香料样品

主成分分析 (Principle Component Analysis, PCA) 是一种多元统计方法,是将提取的传感器多指标信息进行数据转换和降维,并对降维后的特征向量进行线性分类,最后在 PCA 分析图上显示主要的两维图。横(PC1)、纵(PC2)坐标分别表示在 PCA 转换中得到的第一主成分和第二主成分的贡献率。贡献率大,说明主要成分可以较好地反

映原多指标的信息。如果两个样品在横坐标上的距离越大,说明它们的差异越大;而两个样品在纵坐标上的距离即使很大,但由于第二主成分的贡献率很小,所以两个样品间的实际差异也不会很明显。图 11 表示 9 组不同样品的 PCA 分析图。图中每个椭圆代表同一处理方式香料的数据采集点。从主成分 PC1(58.02%)和 PC2(27.85%)两个主轴上看,呈现出较好的单向趋势。

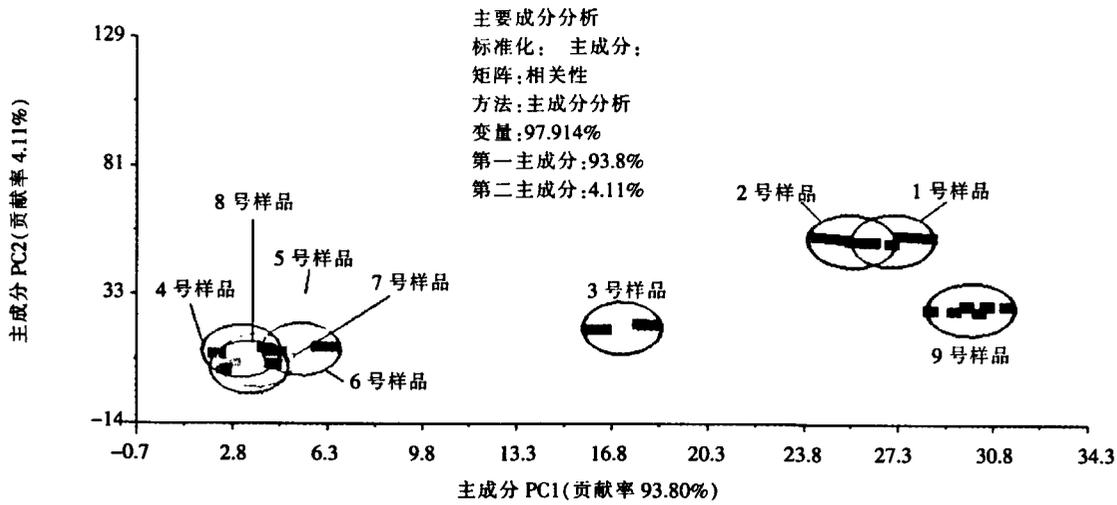


图 11 不同样品的 PCA 分析

Fig.11 PCA analysis of the different treatment samples

从 PCA 分析图上看 4、5、6、7、8 号样品气味比较接近, 1、2、9 号样品气味比较接近。结合感官试验, 1、2、9 号样品的风味与柔和度最佳, 得分最高, 说明这 3 个样品的差异较小, 风味物质相近; 而 4、5、6、7、8 号样品的感官得分较低, 有焦糊异味, PCA 分析图中这几个样品的差异很小。从 PCA 分析图可知, 感官得分较低的 4、5、6、7、8 号样品与感官得分较高的 1、2、9 号样品有明显差异, 说明采用 PCA 分析对不同工艺的样品有一定的区

别度, 可以从大类上进行分类。

#### 2.4 线性判别方法分析不同热反应香料样品

线性判别法 (Linear Discriminant Analysis, LDA) 是研究样品所属类型的一种统计方法。LDA 分析利用了所有传感器的信号, 以提高分类的准确性, 它更加注重样品在空间中的分布状态及彼此之间的距离分析。图 12 表示不同样品的 LDA 分析图。

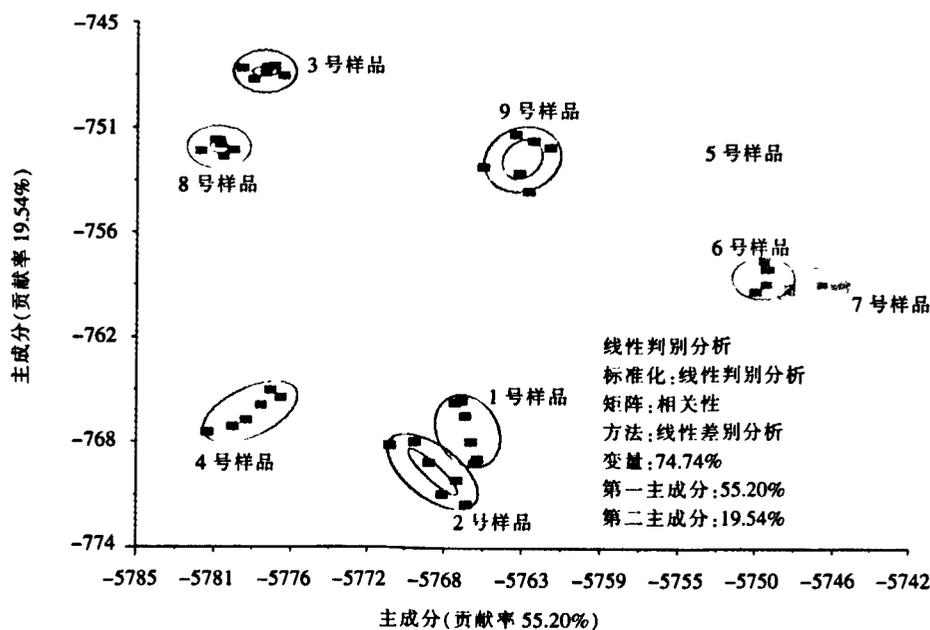


图 12 不同样品的 LDA 分析图

Fig.12 LDA analytical graph of the different treatment samples

从图 12 可以看出, 判别式 LD1 和判别式 LD2 的贡献率分别为 55.20% 和 19.54%。通过 LDA 分析可以区分不同条件下获得的热反应香料。1、2、9 号样品是通过第二主成分来区分(纵坐标的跨度), 这 3 个样品与其它样品之间通过第一主成分来区分(横坐标的跨度)。两主成分贡献率高达 74.74%, 无重要信息遗漏, 从而认定分析的有效性。采用电子鼻系统中的 LDA 法能准确判别

不同条件下获得的热反应香料。

本文采用电子鼻技术中的 PCA 分析及 LDA 分析, 对不同工艺制备的风味物质进行客观、准确、快捷的气味分析, 重复性好, 与感官评价结果一致。电子鼻检测具有无损、快速的特点, 本研究结果为工业化生产中风味物质的快速检测提供参考。

### 参 考 文 献

- [1] Chiu, Herman S. Smoke colored food casing and method of producing same by use of a Maillard reaction product and an albumin: US Pat., Appl., 05/872, 769[P]. 1979-10-16.
- [2] De Roos kris, Wolswinkel Kees. Maillard reaction compounds of cysteine and a sugar having meatlike flavour:US Pat., Appl., 2006280854[P]. 2006-12-14.
- [3] Manuela Z, Bernd H, Jean-Michel R, et al. Non-destructive tests on the prediction of apple fruit flesh firmness and soluble solids content on tree and in shelf life[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 77(2): 254-260.
- [4] Silvio D. Rodriguez, María Eugenia Monge, Alejandro C, et al. Time dependence of the aroma pattern emitted by an encapsulated essence studied by means of electronic noses and chemometric analysis [J]. Food Research International, 2010, 43(3): 797-804.
- [5] L. Piazza, S. Benedetti. Investigation on the rheological properties of agar gels and their role on aroma release in agar/limonene solid emulsions[J]. Food Research International, January 2010, 43(1): 269-276.

### Electronic Nose Detection of Thermal Reaction Flavors from Different Processes

Zhu Liyun Zhang Yongjun\* He Jiemin Jiang Jiixin Jin Hui  
(College of Life Sciences, China JiLiang University, Hangzhou 310018)

**Abstract** To evaluate effects of different reaction process on natural spice flavors, the spice was prepared by maillard reaction using chemical constituents from water extract of Lentinus and other precursors using orthogonal test design, then an electronic nose (PEN3) was used to characterize and classify nine different flavors. This method firstly sampled aroma composition emanating from the spice by PEN3 systems and then obtained response values of PEN3. After this, data analysis was conducted by using principal component analysis (PCA) and linear discrimination analysis (LDA). The results of this study showed that the basic components added with lysine, xylose and glycerin, heated at 110 °C for 120 min, a novel spice with good flavour and taste was prepared. The electronic nose was able to identify the different flavors from different production processes by PCA and LDA method.

**Key words** electronic nose; thermal process flavors; detection