

基于电子鼻与 GC-MS 分析精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性风味成分的差异性

贝翠平^{1,2}, 柳艳霞^{1,2*}, 赵改名^{1,2}, 张丽萍^{1,2}, 张忆臻^{1,2}

(1.河南农业大学 食品科学技术学院,河南 郑州 450002;2.河南省肉制品加工与质量安全控制重点实验室,河南 郑州 450002)

摘要:为研究不同反应时间对精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性风味物质的影响,利用电子鼻与气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS),结合主成分分析(principal component analysis, PCA)和线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA),对不同反应时间精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系的挥发性风味成分进行差异性分析。结果显示:PCA和LDA均能够较好地区分30 d和40 d的样品,但对于其它样品PCA区分效果要比LDA好。GC-MS从精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系中共检测出50种挥发性物质,可分为醇类、醛类、酮类、酯类、烷烃类和其它类化合物等6类物质,其中酯类物质为10、20 d样品中的主要挥发性物质,醇类物质是20 d和30 d样品中的主要挥发性成分,不同反应时间主要挥发性成分差异显著。对不同精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系样品挥发性物质进行主成分分析,建立其品质评价模型,得出不同时间的综合得分顺序依次为20、10、60、40、30 d和50 d。

关键词:美拉德;精氨酸;线性判别分析;主成分分析;电子鼻;气相色谱-质谱法

Analysis of the Difference of Volatile Flavor Components of Arginine-Glucose Maillard Reaction System Based on Electronic Nose and GC-MS

BEI Cui-ping^{1,2}, LIU Yan-xia^{1,2*}, ZHAO Gai-ming^{1,2}, ZHANG Li-ping^{1,2}, ZHANG Yi-zhen^{1,2}

(1.College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, Henan, China; 2.Henan Key Lab of Meat Processing and Quality Safety Control, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract: In order to study the effect of different reaction times on the volatile flavor compounds of the arginine-glucose Maillard reaction system, an electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were used in conjunction with principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) were used to analyze the difference of the volatile flavor components of the arginine-glucose Maillard reaction system at different reaction times. The results showed that both PCA and LDA could distinguish 30 d and 40 d samples better, but for other samples, PCA was better than LDA. GC-MS had detected a total of 50 volatile substances from the arginine-glucose Maillard reaction system, which could be divided into 6 types of substances including alcohols, aldehydes, ketones, esters, alkanes and other compounds. Ester substances were the main volatile substances in the 10 d and 20 d samples, and alcohols were the main volatile constituents in the 20 d and 30 d samples. The main volatile constituents were significantly different at different reaction times. Principal component analysis was performed on the volatile substances of different arginine-glucose Maillard reaction system samples, the quality evaluation model was established, and the order of comprehensive scores at different times was 20, 10, 60, 40, 30 d and 50 d.

Key words: Maillard; arginine; linear discriminant analysis; principal component analysis; electronic nose; gas chromatography-mass spectrometry

基金项目: 国家自然科学基金项目(31701628)

作者简介: 贝翠平(1993—),女(汉),硕士研究生,研究方向:肉制品加工与质量安全控制。

* 通信作者: 柳艳霞(1978—),女(汉),副教授,博士,研究方向:畜产品加工及品质控制。

引文格式:

贝翠平,柳艳霞,赵改名,等.基于电子鼻与GC-MS分析精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性风味成分的差异性[J].食品研究与开发,2021,42(6):146-154.

BEI Cuiping, LIU Yanxia, ZHAO Gaiming, et al. Analysis of the Difference of Volatile Flavor Components of Arginine-Glucose Maillard Reaction System Based on Electronic Nose and GC-MS [J]. Food Research and Development, 2021, 42(6): 146-154.

美拉德反应是一种非酶促褐变反应,发生在食品的烹调、加工以及储藏过程中,并对其风味、颜色、结构、营养等性质产生重要的影响^[1-3]。除了对高温条件的美拉德反应的研究外^[3-6],部分学者开始对温和美拉德反应的产物展开了一系列研究^[7-8]。温和美拉德反应在发酵肉制品成熟过程中具有重要作用,其反应过程、反应产物的性质和反应温度、时间、pH值等有关^[9],美拉德反应生成的产物非常复杂^[10],要建立单一模拟反应再对其反应物的性质及形成机理等方面进行研究^[11]。精氨酸是碱性氨基酸,对香味形成有很大贡献^[12],有研究报道金华火腿中的游离精氨酸可以和葡萄糖发生美拉德反应^[13],反应产物对火腿风味的形成具有很大的影响。现在精氨酸的研究大多都是对美拉德产物抗氧化性的研究^[14-15],而对于温和条件下精氨酸-美拉德反应挥发性风味的变化研究较少。因此本文选取精氨酸和葡萄糖为反应底物,构建温和条件下精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系。

固相微萃取-气相色谱-质谱联用和电子鼻技术是研究食品中挥发性物质常用的检测方法。气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)主要用于挥发性物质的定性和半定量分析^[16],电子鼻技术是一种用途广泛、实时快速无损的风味物质分析检测方法^[17];该技术已用于肉制品^[18]、食用油^[19]、酒^[20]、水果^[21-22]、牛奶^[23]等食品的风味分析中。把GC-MS和电子鼻相结合研究温和条件下精氨酸-美拉德反应体系挥发性物质的相关报道较少。为此,本研究以金华火腿成熟时最高温度40℃为反应温度,反应时间为10d至60d等6个时间点,采用电子鼻和GC-MS技术对精氨酸-葡萄糖体系样品挥发性成分进行分析,利用主成分分析(principal component analysis, PCA)建立挥发性风味物质的评价模型,为研究温和条件下精氨酸美拉德反应提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

D-(+)-葡萄糖(纯度≥99.50%)、L-精氨酸:美国Sigma-Aldrich公司;2-甲基-3-庚酮(内标化合物):艾吉

析科技(上海)有限公司;磷酸盐缓冲溶液(0.2 mol/L, pH 6.0):国药集团化学试剂有限公司;0.22 μm 滤菌膜:天津市津腾实验设备有限公司。

1.2 仪器与设备

DNP-9272型电热恒温培养箱:上海精宏实验制备有限公司;PEN3便携式电子鼻系统:德国Airsense公司;75 μm CAR/PDMS萃取头:美国Supelco公司;7890A/5975B气相色谱-质谱联用仪:安捷伦科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 试验方法

模拟体系的制备:将D-(+)-葡萄糖和L-精氨酸分别溶解于pH 6.0、浓度为0.2 mol/L的磷酸盐缓冲液,经0.22 μm滤菌膜过滤除菌后分别移取一定体积葡萄糖和氨基酸溶液于15 mL的顶空瓶中混合均匀,置于40℃的培养箱中恒温培养。反应时间设置为10、20、30、40、50、60 d,样品反应结束后置于-25℃冰箱终止反应,测定挥发性产物。

1.3.2 测定方法

1.3.2.1 挥发性产物GC-MS分析

内标溶液的配制:精确称取2-甲基-3-庚酮25 mg溶于10.0 mL甲醇中,制成浓度为1.25 mg/mL的2-甲基-3-庚酮内标溶液,置于4℃冰箱备用。

挥发性产物固相微萃取:将固相微萃取装置中的萃取头在气相色谱进样口250℃处老化0.5 h。萃取头插入15 mL顶空瓶并缓慢推出吸附纤维头(注意不能碰到任何物质),50℃恒温吸附45 min,随即缓慢收回萃取头后插入气相色谱仪,进样口温度250℃处解吸5 min。

色谱条件:DB-WAX毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气He,流速1 mL/min、不分流,恒流。进样口和接口温度250℃,升温程序为:起始温度40℃保持3 min;以5℃/min升温至60℃,以8℃/min升温至180℃,以10℃/min升温至240℃,保持6 min。

质谱条件:电离方式为EI,电子能量70 eV,灯丝电流100 μA,扫描质量范围:33~400 m/z。

数据分析:将GC-MS分析图谱经计算机和人工把检出的每个峰与NISTDEMO图谱库进行比较,相似

指数(similarity index, SI)在800以上者为确定的化合物;通过计算待测挥发物与内标物的峰面积之比求得其浓度,计算公式如下。

$$\text{浓度}/(\text{ng/g}) = \text{峰面积比}(\text{挥发物}/\text{内标物}) \times 1.25 \mu\text{g}(\text{内标物}) \times 1000/6\text{g}(\text{样品质量})$$

1.3.2.2 挥发性产物电子鼻分析

电子鼻由10种金属氧化物传感器构成,每种传感器对不同种类物质的敏感性存在差异,具体性能如表1所示^[24]。

表1 化学传感器及相应的敏感物质类型

Table 1 Chemical sensors and the corresponding types of volatile substances

传感器编号	金属氧化物传感器名称	敏感物质
S1	W1C	芳烃化合物
S2	W5S	氮氧化物
S3	W3C	氨、芳香分子
S4	W6S	氢化物
S5	W5C	烯烃、芳族、极性分子
S6	W1S	烷类
S7	W1W	硫化化合物
S8	W2S	醇、部分芳香族化合物
S9	W2W	芳烃化合物、硫的有机化合物
S10	W3S	烷类和脂肪族

参照党亚丽^[25]的试验方法,将15 mL顶空瓶用3层保鲜膜封口,将样品在50℃恒温水浴锅中平衡30 min,干燥空气作为载气,采样时间间隔为1 s,清洗时间120 s,归零时间5 s,样品测定时间80 s,进样流速为300 mL/min。

1.4 数据处理

试验数据采Origin2018和SPSS25进行处理与统计分析,并采用Origin2018软件绘制聚类热图和传感器堆积图。

电子鼻数据分析:采用SPSS25进行PCA和线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)分析,将数据标准化后确定特征根、特征向量,根据各主成分值和主成分贡献率得出各个反应时间挥发性成分的评价模型,计算出不同反应时间样品的综合得分。

2 结果与分析

2.1 精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系电子鼻分析

2.1.1 PCA分析

PCA是将电子鼻数据进行降维处理,将主要信息保留在几个不相关的主成分中^[26]。一般前2个主成分包含了原始数据的主要信息^[27]。旋转后的载荷因子见表2。

表2 旋转后的载荷因子

Table 2 Load factor after rotation

传感器编号	敏感物质	PC1	PC2
S1	芳烃化合物	-0.521	-0.841
S2	氮氧化物	0.938	0.070
S3	氨、芳香分子	-0.581	-0.804
S4	氢化物	0.484	0.820
S5	烯烃、芳族、极性分子	-0.678	-0.720
S6	烷类	0.852	0.460
S7	硫化化合物	0.910	0.154
S8	醇、部分芳香族化合物	0.905	0.354
S9	芳烃化合物、硫的有机化合物	-0.112	0.839
S10	烷类和脂肪族	0.754	0.479

由表2可知,精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系第1主成分主要反映氮氧化物和硫化化合物等化合物信息,第2主成分主要反映芳烃化合物、硫的有机化合物和氢化物等信息,此结果和张凤梅等^[28]的研究结果存在差异,可能是由氨基酸的种类和性质不同造成的。精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性产物主成分分析见图1。

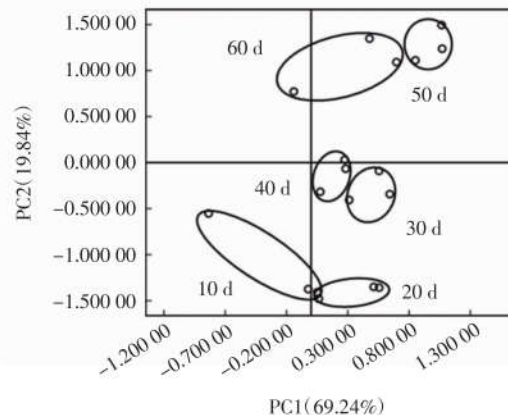


图1 精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性产物主成分分析

Fig.1 Principal component analysis of volatile products in Maillard reaction system of arginine-glucose

由图1可知,主成分1的贡献率为69.242%,主成分2的贡献率为19.84%,累计贡献率为89.082%,因此,应选用前2个主成分的数据作为数据分析的有效成分。10 d和20 d、30 d和40 d、50 d和60 d 3组相邻的时间点数据在主成分2上较为接近,但在主成分1上差异明显,说明在20 d和30 d之间、40 d和50 d之间反应生成的物质发生了明显的变化。

2.1.2 LDA分析

LDA是利用所有传感器的信号研究样品所属类别的一种统计方法。精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性产物LDA分析见图2。

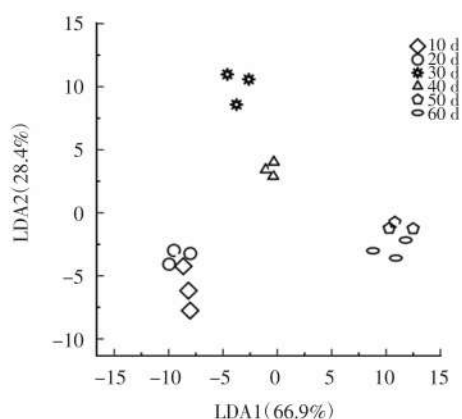


图2 精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性产物 LDA 分析

Fig.2 LDA analysis of volatile products in the Maillard reaction system of arginine-glucose

由图2可知,LDA1和LDA2的贡献率分别为

表3 精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系不同反应时间挥发性化合物分析结果

Table 3 Analysis results of volatile compounds in the Maillard reaction system of arginine-glucose at different reaction times

化合物名称	编号	含量/(ng/g)					
		10 d	20 d	30 d	40 d	50 d	60 d
醇类		190.31	389.37	226.48	119.42	78.16	182.26
乙醇	A	71.43	185.04	96.16	89.24	78.16	25.50
1-丁醇	B	-	6.09	-	-	-	13.58
4-氨基-1-戊醇	C	19.04	-	9.34	-	-	-
2-己基-1-癸醇	D	-	-	-	-	-	5.75
Z,E-2,13 十八碳二烯-1-醇	E	5.01	4.91	21.45	30.18	-	-
(2Z,5Z)-2,5-十五碳二烯-1-醇	F	6.99	-	-	-	-	-
1-环己基-2-丁烯-1-醇	G	87.84	87.84	-	-	-	-
(3-叔丁基-5-羟基甲基-环己-2-烯基)-甲醇	H	-	105.49	-	-	-	-
2,7-二甲基-2,6-辛二烯-4-醇	I	-	-	99.53	-	-	137.43
醛类		109.63	111.96	65.84	75.22	70.21	87.19
戊醛	J	-	-	-	-	16.79	-
11-十六碳烯醛	K	2.38	-	2.79	-	0.79	9.22
己醛	L	107.25	111.96	63.05	75.22	39.38	77.97
糠醛	M	-	-	-	-	13.25	-
酮类		17.11	114.51	7.15	9.87	104.15	12.58
N-(4-bromobut-1-yl)piperidin-2-one	N	14.96	10.84	7.15	9.87	2.52	12.58
丙酮	O	-	96.52	-	-	56.41	-
苯乙酮	P	2.15	-	-	-	-	-
2-亚甲基-环十二酮	Q	-	7.15	-	-	-	-
(1S-顺)-1-(2,2,6-三甲基环己基)乙酮	R	-	-	-	-	45.22	-
酯类		791.95	762.48	517.48	603.89	311.69	643.2
乙酸乙酯	S	760.89	675.76	434.33	560.21	277.19	583.07
亚硝酸仲丁酯	T	-	35.81	49.55	26.26	7.72	29.90
己酸-2-苯乙酯	U	7.24	3.48	25.99	17.42	17.15	11.01
油酸苯酯	V	7.76	6.38	5.22	-	3.76	-
3,6-十八碳二烯酸甲酯	W	-	-	-	-	5.87	19.22
花生四烯酸苯酯	X	12.54	-	-	-	-	-
2-己基-1,1-双环丙烷-2-辛酸甲酯	Y	3.52	-	-	-	-	-
11,13-二甲基-12-十四烯-1-醇乙酸酯	Z	-	41.05	2.39	-	-	-

66.9%和28.4%,累计贡献率达到95.3%基本代表原始变量的绝大部分信息。在LDA1上50d和60d与其它时间点距离较远,说明在反应过程中挥发性物质丰度逐渐减小。而30d与40d样品在LDA1上距离较近,但在LDA2上则可完全分开。通过电子鼻对不同反应时间的挥发性成分进行分析,发现PCA和LDA均能很好地区分30d和40d的样品。但利用LDA不能很好地区分其它反应时间之间的挥发性成分,PCA则能进行明显区分,说明PCA是辨别不同反应时间精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性成分差异的有效分析方法。

2.2 精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性产物 GC-MS 分析

2.2.1 挥发性成分种类及含量分析

挥发性成分种类及含量分析见表3和表4。

续表3 精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系不同反应时间挥发性化合物分析结果

Continue table 3 Analysis results of volatile compounds in the Maillard reaction system of arginine-glucose at different reaction times

化合物名称	编号	含量/(ng/g)					
		10 d	20 d	30 d	40 d	50 d	60 d
烃类		166.32	117.23	76.54	92.08	77.7	139.37
对二甲苯	AA	44.79	51.18	8.22	-	-	-
间二甲苯	AB	15.18	16.96	28.18	12.79	17.87	22.04
乙基苯	AC	44.11	49.09	31.11	37.65	12.74	24.42
(+)-柠檬烯	AD	-	-	-	-	11.04	-
(Z)-5-十三烯	AE	10.00	-	-	-	-	-
2,4-二甲基己烷	AF	-	-	-	33.20	-	-
2-甲基丁烷	AG	-	-	-	-	27.27	-
3-乙基-4-甲基己烷	AH	-	-	-	-	-	92.91
3-(丙-2-烯酰氧基)十二烷	AI	27.90	-	9.03	8.44	3.11	-
3-(丙-2-烯酰氧基)十四烷	AJ	24.34	-	-	-	-	-
顺式-2-丁基-3-甲基-环氧乙烷	AK	-	-	-	-	5.67	-
其它		573.19	493.51	480.03	542.2	300.16	407.79
乙醚	AL	83.38	-	-	-	-	-
乙酰肼	AM	28.38	23.03	57.89	64.13	-	68.66
3-羟基丙烷肼	AN	-	-	-	35.39	-	-
异丙基肼	AO	-	-	-	-	21.80	-
2-(氮丙啶-1-基)乙胺	AP	11.08	-	11.95	15.27	6.40	12.92
2-十二碳烯-1-基(-)琥珀酸酐	AQ	10.80	-	39.02	21.13	7.62	14.12
乙二醇二乙醚	AR	428.00	470.48	273.34	290.21	264.34	312.09
9-二十炔	AS	8.57	-	-	-	-	-
4-氯-3-正己基四氢吡喃	AT	-	-	3.23	-	-	-
蝶呤-6-羧酸	AU	2.98	-	-	-	-	-
苄氧基十三烷酸	AV	-	-	9.05	6.24	-	-
苯甲基酯二十烷酸	AW	-	-	-	8.79	-	-
1,1-甲基丙基酯戊酸	AX	-	-	85.55	101.04	-	-

注:-表示未检测到该物质。

表4 不同反应时间精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性成分种类数与含量

Table 4 Number and content of volatile components in Maillard reaction system of arginine-glucose with different reaction times

挥发性成分	10 d		20 d		30 d		40 d		50 d		60 d	
	种类数	含量/(ng/g)	种类数	含量/(ng/g)	种类数	含量/(ng/g)	种类数	含量/(ng/g)	种类数	含量/(ng/g)	种类数	含量/(ng/g)
醇类	5	190.31	5	389.37	4	226.48	2	119.42	1	78.16	4	182.26
醛类	2	109.63	1	111.96	2	65.84	1	75.22	4	70.21	2	87.19
酮类	2	17.11	3	114.51	1	7.15	1	9.87	3	104.15	1	12.58
酯类	5	791.95	5	762.48	5	517.48	3	603.89	5	311.69	4	643.2
烃类	6	166.32	3	117.23	4	76.54	4	92.08	6	77.7	3	139.37
其它	7	573.19	2	493.51	7	480.03	8	542.2	4	300.16	4	407.79
总计	27	1 848.5	19	1 989.1	23	1 373.5	19	1 442.7	23	942.07	18	1 472.39

由表3和表4可知,6个反应时间点共检测出50种挥发性物质,大致可分为6大类,分别是醇类、醛类、酮类、酯类、烃类、其它。10、20、30、40、50 d和60 d中分

别检测到27、19、23、19、23种和18种化合物。20 d时总挥发性成分含量最高(1 989.1 ng/g),其次是10 d(1 848.5 ng/g)、60 d(1 472.39 ng/g)、40 d(1 442.7 ng/g)、

30 d(1 373.5 ng/g)及50 d(942.07 ng/g)。其中含量最高的是酯类,主要包含乙酸乙酯、亚硝酸仲丁酯和己酸-2-苯乙酯;其他类物质次之,主要包含乙二醇二乙醚和乙醚。由表4可知,10 d生成的挥发性化合物种类最多(27种),其次是30 d和50 d(23种)。

醇类是精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性物质中含量排名第三的物质,其前体物质主要是多不饱和脂肪酸^[29]。在20 d中醇类物质含量最高到可达到389.7 ng/g,其中乙醇是主要挥发性物质(185.04 ng/g),其次是(3-叔丁基-5-羟基甲基-环己-2-烯基)-甲醇和1-环己基-2-丁烯-1-醇。30 d醇类含量达到226.48 ng/g,仅次于20 d。

醛类物质气味阈值较低,具有脂香气味,是肉类香气的指标^[30]。但是精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系中醛类含量较少,对总体挥发性成分的贡献暂不能确定。但有研究表明许多Strecker醛本身及其反应产物对于食品香料有着非常重要的作用^[31]。醛类物质在10 d到20 d呈上升趋势,随着反应时间的延长含量却减少,可能是醛类和后续生成的物质发生反应,从而导致醛类含量的下降。糠醛含量是表征食品变质程度、食品储藏时间长短的一项重要指标^[32],其中甘氨酸对半胱氨酸-木糖^[33]反应也检测到了糠醛的存在。己醛^[34]具有青草味、香脂,最高含量达到111.96 ng/g,而邓仕彬^[35]的研究中也检测到己醛的存在,含量达到2.12 ng/mL,两者因为体系不同导致己醛含量也不尽相同。

酮类的来源一方面可能是由醇类氧化,另一方面可能是脂类分解产生的^[36],短链酮类具有脂香和焦香气味而长链酮类则呈现花香气息^[37]。酮类物质在20 d和50 d时生成的较多,是美拉德反应的重要产物^[38],由表4可知醛类物质的含量高于酮类物质,由于酮类的阈值一般高于其同分异构体的醛类^[39],所以酮类对风味的贡献相对于醛类物质作用相对不大。随着反应时间的延长,酮类物质的含量20 d和50 d较高,分别为114.51 ng/g和104.15 ng/g。丙酮是重要的美拉德反应产物,其含量在20 d时达到最高96.52 ng/g,而崔和平^[40]的研究因氨基酸种类和处理方式不同导致检测到丙酮含量达到32.05 (μg/L)。N-(4-bromobut-1-yl)piperidin-2-one在反应中的不同时间点均有产生,(1S-顺)-1-(2,2,6-三甲基环己基)乙酮只有在50 d时检测到,而丙酮在20 d和50 d中检测到,其中苯乙酮具有杏仁味和坚果味,在袁林等^[41]的研究中也有发现,且相对含量达到0.95%。有研究表明酸和醇发生酯化反应产生酯类物质^[42],且酯类物质能够使食品具有甜香气味和轻微油脂气味^[43]。由表4可知,精氨酸-葡

萄糖美拉德反应体系中酯类化合物含量最高,此结果与张佳敏等^[44]研究结果一致。酯类物质中含量较高的是乙酸乙酯,具有水果味、甜味^[45]。

酯类物质在10 d和20 d中含量较多而在50 d时含量最少,可能是随着反应时间的延长,一些复杂的化学反应导致了酯类在一定程度上的降解。由表3可知,精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系中共检测出烃类化合物有11种。随着反应时间的延长,烃类物质大致呈现下降趋势,且在30 d时达到最低,50 d次之。烃类物质在精氨酸-葡萄糖美拉德体系中含量较低但是阈值较高,在整体上对精氨酸-葡萄糖美拉德体系挥发性成分影响不大。但是有一些烃类也具有独特的风味,如在50 d中检测到的(+)-柠檬烯具有新鲜橙子香气及柠檬香气^[46]。不同反应时间聚类热图见图3。

聚类热图能直观地表明6个时间点中各特征香气浓度的差异。由图3可知,根据横向分析发现10 d和50 d特征香气成分差异明显,可分为I(10 d)、II(20、30、40、60 d)和III(50 d)三大类。根据纵向分析发现,可将特征香气成分分为I[AD~J即(+)-柠檬烯~戊醛]、II(AF~B即2,4-二甲基己烷~1-丁醇)、III(AC~C即乙基苯~4-氨基-1-戊醇)和IV(O~A即丙酮~乙醇)4个系列。I系列含有戊醛和糠醛,呈现刺激性气味都是50 d独有的物质。II系列多以醇类酯类为主;III系列含有的己醛^[34]和乙酸乙酯^[47]具有青草味、香脂味和苹果果皮味,反应10 d和20 d的样品含量最多,可能是随着反应时间较长,生成的物质与二者反应,使得含量下降。IV系列含有乙醇和丙酮。

2.2.2 PCA分析

2.2.2.1 不同反应时间的精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性成分PCA

主成分的特征值与贡献率见表5,主成分的特征向量与载荷矩阵见表6。

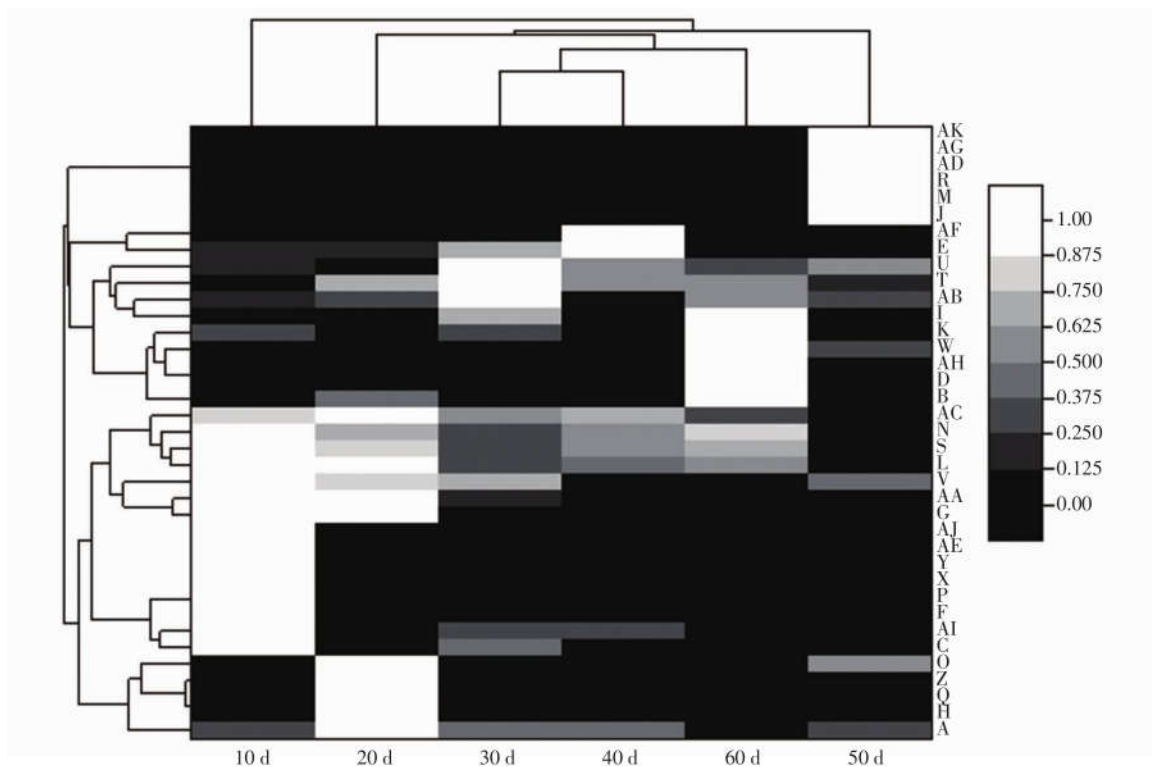
表5 主成分的特征值及贡献率

Table 5 Eigenvalues and contribution rates of principal components

主成分	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
PC1	3.494	58.234	58.234
PC2	1.538	25.638	83.872
PC3	0.718	11.960	95.832

表5可知,第1、第2、第3主成分的贡献率分别为58.234%、25.638%、11.96%,累计贡献率达到95.832%,基本代表原始变量的绝大部分信息。主成分的载荷值的大小代表该主成分对该类物质反映程度的大小^[48]。

由表6可知,PC1主要反映醇、醛和酮类等指标;



A. 乙醇; H. (3-叔丁基-5-羟基甲基-环己-2-烯基)-甲醇; Q. 2-亚甲基-环十二酮; Z. 11,13-二甲基-12-十四烯-1-醇乙酸酯; O. 丙酮; C. 4-氨基-1-戊醇; AI. 3-(丙-2-烯酰氧基)十二烷; F. (2Z,5Z)-2,5-十五碳二烯-1-醇; P. 苯乙酮; X. 花生四烯酸苄酯; Y. 2-己基-1,1-双环丙烷-2-辛酸甲酯; AE. (Z)-5-十三烯; AJ. 3-(丙-2-烯酰氧基)十四烷; G. 1-环己基-2-丁烯-1-醇; AA. 对二甲苯; V. 油酸苄酯; L. 己醛; S. 乙酸乙酯; N. N-(4-bromobut-1-yl)piperidin-2-one; AC. 乙基苯; B. 1-丁醇; D. 2-己基-1-癸醇; AH. 3-乙基-4-甲基己烷; W. 3,6-十八碳二炔酸甲酯; K. 11-十六碳烯醛; I. 2,7-二甲基-2,6-辛二烯-4-醇; AB. 间二甲苯; T. 亚硝酸仲丁酯; U. 己酸-2-苄酯; E. Z,E-2,13 十八碳二烯-1-醇; AF. 2,4-二甲基己烷; J. 戊醛; M. 糠醛; R. (1S-顺)-1-(2,2,6-三甲基环己基)乙酮; AD. (+)-柠檬烯; AG. 2-甲基丁烷; AK. 顺式-2-丁基-3-甲基-环氧乙烷。

图3 精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系不同反应时间聚类热图

Fig.3 Clustering heat map of arginine-glucose Maillard system with different reaction times

表6 主成分的特征向量与载荷矩阵

Table 6 The eigenvectors and loading matrix of the principal components

类别	PC1		PC2		PC3	
	特征向量	载荷	特征向量	载荷	特征向量	载荷
醇类	0.530	0.990	-0.067	-0.083	0.063	0.053
醛类	0.483	0.903	0.281	0.349	-0.270	-0.229
酮类	0.43	0.819	-0.108	-0.134	-0.645	-0.546
酯类	0.405	0.757	-0.362	-0.449	0.436	0.369
烃类	0.355	0.663	0.414	0.513	0.558	0.473
其它	-0.068	-0.127	0.777	0.963	-0.080	-0.068

PC2 主要反映的是烃类化合物;PC3 主要反映的是酮类化合物。PC1 与醇类呈正相关;PC2 与烃类呈正相关;PC3 与酮类呈负相关。

2.2.2.2 挥发性成分品质评价模型的建立

根据主成分6类物质的特征向量,可以得到各个主成分的得分,分别用 Y_1 、 Y_2 和 Y_3 表示,进行挥发性

成分含量的综合评价,得到精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性成分的线性关系式分别为: $Y_1 = 0.530 X_1 + 0.483 X_2 + 0.438 X_3 + 0.405 X_4 + 0.355 X_5 - 0.068 X_6$; $Y_2 = -0.067 X_1 + 0.281 X_2 - 0.108 X_3 - 0.362 X_4 + 0.414 X_5 + 0.777 X_6$; $Y_3 = 0.063 X_1 - 0.270 X_2 - 0.645 X_3 + 0.436 X_4 + 0.558 X_5 - 0.080 X_6$ 。

6类物质的权重分别为0.582、0.256、0.120。将这6个指标分别与权重相乘,结果相加得出Y综合值,建立精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性成分评价模型: $F = 0.582 F_1 + 0.256 F_2 + 0.120 F_3$,得到的综合得分见表7。

由表7可知,20 d的第1主成分得分最高,10 d其次,第2和第3主成分得分最高的均是10 d。由评价模型可得,精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性化合物综合得分排名依次为20、10、60、40、30、50 d。所以,反应时间为20 d时精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系的挥发性成分品质最好。

表7 标准化后主成分综合得分

Table 7 The comprehensive scores of principal and principal components after standardization

反应时间/d	得分				排序
	Y_1	Y_2	Y_3	Y	
10	1.177	1.466	1.252	1.210	2
20	2.558	0.042	-0.669	1.419	1
30	-1.236	-0.342	0.003	-0.807	5
40	-1.203	0.337	0.182	-0.592	4
50	-1.359	-1.369	-1.725	-1.348	6
60	0.064	-0.133	0.957	0.118	3

3 结论

电子鼻结果与 GC-MS 的结果互相印证, 得出不同反应时间下精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系样品挥发性成分和含量存在差异。PCA 可以良好区分不同反应时间的样品, 而 LDA 仅能较好地区分 30 d 和 40 d 的样品。利用 GC-MS 技术分析了不同反应时间挥发性物质的含量与组成, 共检测出 50 种挥发性化合物, 在 10、20、30、40、50 d 和 60 d 中分别检测到 27、19、23、19、23、18 种化合物, 可分为醇类、醛类、酮类、酯类、烷烃类和其它类化合物, 其中 20 d 的挥发性物质含量最高, 达到 1 989.1 ng/g。通过 PCA 建立的挥发性成分综合评价模型, 得出 20 d 挥发性成分含量得分最高。

参考文献:

- [1] TTREVISAN A J B, DE ALMEIDA LIMA D, SAMPAIO G R, et al. Influence of home cooking conditions on Maillard reaction products in beef[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 161-169.
- [2] ZOU T T, LIU J B, SONG H L, et al. Discovery of amadori-type conjugates in a peptide Maillard reaction and their corresponding influence on the formation of pyrazines[J]. Journal of Food Science, 2018, 83(6): 1588-1595.
- [3] HOU L, XIE J C, ZHAO J, et al. Roles of different initial Maillard intermediates and pathways in meat flavor formation for cysteine-xylose-Glycine model reaction systems [J]. Food Chemistry, 2017, 232: 135-144.
- [4] 项雷文, 王海林, 陈文韬, 等. 精氨酸/葡萄糖的模式美拉德反应产物对丙烯酰胺状态的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(7): 29-35.
- [5] CHIANG J H, EYRES G T, SILCOCK P J, et al. Changes in the physicochemical properties and flavour compounds of beef bone hydrolysates after Maillard reaction [J]. Food Research International, 2019, 123: 642-649.
- [6] XU H N, ZHANG X M, KARANGWA E, et al. Correlating enzymatic browning inhibition and antioxidant ability of Maillard reaction products derived from different amino acids [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2017, 97(12): 4210-4218.
- [7] CUI H P, YU J Y, XIA S Q, et al. Improved controlled flavor formation during heat-treatment with a stable Maillard reaction intermediate derived from xylose-phenylalanine [J]. Food Chemistry, 2019, 271: 47-53.
- [8] MA X J, GAO J Y, TONG P, et al. Tracking the behavior of Maillard browning in lysine/arginine-sugar model systems under high hydrostatic pressure [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2017, 97(15): 5168-5175.
- [9] ARNOLDI A. Factors affecting the Maillard reaction[M]//Understanding and Measuring the Shelf-Life of Food. Amsterdam: Elsevier, 2004: 111-127.
- [10] OGUTU B, KIM Y J, KIM D W, et al. Optimization of Maillard reaction between glucosamine and other precursors by measuring browning with a spectrophotometer [J]. Preventive Nutrition and Food Science, 2017, 22(3): 211-215.
- [11] 张凌燕, 李倩, 尹姿, 等. 3 种氨基酸和葡萄糖美拉德产物的物理化学特性及抗氧化活性的研究 [J]. 中国食品学报, 2008, 8(3): 12-22.
- [12] WACHIRASIRI K, WANLAPA S, UTTAPAP D, et al. Use of amino acids as a phosphate alternative and their effects on quality of frozen white shrimps(*Penaeus vanamei*)[J]. LWT - Food Science and Technology, 2016, 69: 303-311.
- [13] 赵改名, 柳艳霞, 高晓平, 等. 现代工艺金华火腿中游离氨基酸含量的研究[J]. 食品科学, 2009, 30(21): 152-154.
- [14] 章银良, 李鑫, 蔡亚玲. L-赖氨酸和-D-阿拉伯糖美拉德反应产物对肉馅抗氧化作用的研究[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(9): 26-29.
- [15] 周向军, 祁爱平, 全红霞, 等. 甘氨酸和精氨酸与果糖美拉德反应条件及产物抗氧化作用[J]. 食品与生物技术学报, 2014, 33(9): 987-996.
- [16] CUI S Q, WANG J, YANG L C, et al. Qualitative and quantitative analysis on aroma characteristics of ginseng at different ages using E-nose and GC-MS combined with chemometrics [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2015, 102: 64-77.
- [17] LOUTFI A, CORADESCHI S, MANI G K, et al. Electronic noses for food quality: a review [J]. Journal of Food Engineering, 2015, 144: 103-111.
- [18] SHI J, NIAN Y Q, DA D D, et al. Characterization of flavor volatile compounds in sauce spareribs by gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose[J]. LWT, 2020, 124: 109182.
- [19] ORDUKAYA E, KARLIK B. Quality control of olive oils using machine learning and electronic nose[J]. Journal of Food Quality, 2017, 2017: 1-7.
- [20] MARTÍNEZ-GARCÍA R, MORENO J, BELLINCONTRO A, et al. Using an electronic nose and volatillome analysis to differentiate sparkling wines obtained under different conditions of temperature, ageing time and yeast formats [J]. Food Chemistry, 2021, 334: 127574.
- [21] ZHU D S, REN X J, WEI L W, et al. Collaborative analysis on difference of apple fruits flavour using electronic nose and electronic tongue[J]. Scientia Horticulturae, 2020, 260: 108879.
- [22] 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.
- [23] MU F L, GU Y, ZHANG J, et al. Milk source identification and milk quality estimation using an electronic nose and machine learning techniques[J]. *Sensors*, 2020, 20(15): 4238.
- [24] 郭壮,王玉荣,葛东颖,等. 腊肠发酵过程中细菌多样性评价及其对风味的影响[J/OL]. *食品科学*:2020(5):1-10[2020-10-01]. <http://read.cnki.net/web/Journal/Article/SPKX20200513001.html>.
- [25] 党亚丽. 金华火腿和巴马火腿风味研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- [26] GU X Z, SUN Y, TU K, et al. Predicting the growth situation of *Pseudomonas aeruginosa* on agar plates and meat stuffs using gas sensors[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 38721.
- [27] LIU M, HAN X M, TU K, et al. Application of electronic nose in Chinese spirits quality control and flavour assessment[J]. *Food Control*, 2012, 26(2): 564-570.
- [28] 张凤梅, 汤高奇, 田玮, 等. 模式体系谷氨酸-葡萄糖美拉德反应程度研究[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(3): 49-59.
- [29] MISHARINA T A, MUHUTDINOVA S M, ZHARIKOVA G G, et al. Formation of flavor of dry champignons (*Agaricus bisporus* L.)[J]. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2010, 46(1): 108-113.
- [30] HERRERA JIMÉNEZ M, ESCALONA BUENDÍA H, PONCE ALQUICIRA E, et al. Release of five indicator volatiles from a model meat emulsion to study phase contribution to meat aroma[J]. *International Journal of Food Properties*, 2007, 10(4): 807-818.
- [31] VAN BOEKEL M A J S. Formation of flavour compounds in the Maillard reaction [J]. *Biotechnology Advances*, 2006, 24 (2): 230-233.
- [32] Chávez Servín J L, de la Torre Carbot K, García Gasca T, et al. Content and evolution of potential furfural compounds in commercial milk-based infant formula powder after opening the packet[J]. *Food Chemistry*, 2015, 166: 486-491.
- [33] CAO C C, XIE J C, HOU L, et al. Effect of *Glycine* on reaction of cysteine-xylose: Insights on initial Maillard stage intermediates to develop meat flavor[J]. *Food Research International*, 2017, 99: 444-453.
- [34] 高歌, 庞雪莉, 刘海华, 等. 基于 GC-MS-O 香气成分分析和多元统计分析的柚子品种鉴别[J]. *中国食品学报*, 2020, 20(5): 283-292.
- [35] 邓仕彬. 美拉德反应中间体的水相制备及其在卷烟中的应用 [D]. 无锡: 江南大学, 2017.
- [36] 徐慢. 谷氨酸-木糖美拉德反应中间体制备及其加工风味[D]. 无锡: 江南大学, 2019.
- [37] 张艳荣, 吕呈蔚, 刘通, 等. 不同干燥方式对姬松茸挥发性风味成分分析[J]. *食品科学*, 2016, 37(10): 116-121.
- [38] RANNOU C, TEXIER F, MOREAU M, et al. Odour quality of spray-dried hens' egg powders: The influence of composition, processing and storage conditions [J]. *Food Chemistry*, 2013, 138(2/3): 905-914.
- [39] TOMAC A, COVA M C, NARVAIZ P, et al. Texture, color, lipid oxidation and sensory acceptability of gamma-irradiated marinated anchovy fillets [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2015, 106: 337-342.
- [40] 崔和平. 美拉德反应中间体的水相制备及其加工风味形成规律研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019.
- [41] 袁林, 查锋超, 姚焯, 等. 牡蛎酶解产物与还原糖美拉德反应工艺优化及挥发性风味物质分析[J]. *食品科学*, 2015, 36(24): 1-9.
- [42] KEENAN D F, BRUNTON N P, MITCHELL M, et al. Flavour profiling of fresh and processed fruit smoothies by instrumental and sensory analysis[J]. *Food Research International*, 2012, 45(1): 17-25.
- [43] SUN W Z, ZHAO Q Z, ZHAO H F, et al. Volatile compounds of Cantonese sausage released at different stages of processing and storage [J]. *Food Chemistry*, 2010, 121(2): 319-325.
- [44] 张佳敏, 王卫, 张志宇. 利用美拉德反应生产天然肉味香料及其风味成分分析[J]. *食品科技*, 2011, 36(2): 248-252.
- [45] 刘培基, 崔文甲, 王文亮, 等. 美拉德反应改善香菇柄酶解液的风味[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(22): 71-78.
- [46] 刘春菊, 李大婧, 刘春泉. 不同干燥方式对慈姑挥发性风味成分影响[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(21): 102-106.
- [47] 程宏楨, 蔡志鹏, 王静, 等. 基于 GC-MS、GC-O 和电子鼻技术评价百香果酒香气特征 [J/OL]. *食品科学*:2020.[2020-10-01]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20200601.1452>.
- [48] 沈静, 杜若曦, 魏婷, 等. 干制方式对鲜食枣脆片香气品质的影响[J]. *食品科学*, 2017, 38(18): 131-137.

加工编辑:冯娜

收稿日期:2020-10-15