

气相色谱-质谱联用和电子鼻用于鉴别鸡精调味品香气成分

田怀香¹, 张雅敬¹, 吴 譔¹, 秦 蓝², 陈 臣¹, 肖立中³, 于海燕^{1,*}

(1. 上海应用技术大学香料香精技术工程学院, 上海 201418; 2. 雀巢研发中心上海有限公司, 上海 201812;

3. 上海应用技术大学计算机科学与信息工程学院, 上海 201418)

摘 要: 以新鲜鸡精、久置鸡精和哈败鸡精为研究对象, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术分析其挥发性风味成分, 并利用感官评价和电子鼻技术对鸡精样品的风味属性进行评定, 并采用主成分分析法和聚类分析法研究电子鼻对鸡精的区分能力, 采用偏最小二乘法建立挥发性风味成分与嗅觉感官属性之间的相关性。结果表明, 鸡精调味品共检测出53种挥发性风味成分, 主要包括烯类3种、醇类6种、酮类4种、醛类12种、酯类6种、芳香族化合物3种、含硫化合物13种、杂环化合物4种和其他化合物2种; 人工感官评价和电子鼻结果一致, 认为新鲜鸡精与久置鸡精的风味更为接近, 与挥发性风味物质含量结果相吻合; 偏最小二乘法结果表明, 有30种挥发性风味成分与嗅觉感官属性具有较好的相关性。研究结果表明气相色谱-质谱、电子鼻结合化学计量学方法可以综合评价鸡精调味品的嗅觉风味。

关键词: 鸡精; 挥发性风味物质; 气相色谱-质谱联用; 电子鼻; 化学计量学方法

Identification of Flavor Components of Chicken Bouillon Flavor Components by Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Electronic Nose

TIAN Huaixiang¹, ZHANG Yajing¹, WU Xuan¹, QIN Lan², CHEN Chen¹, XIAO Lizhong³, YU Haiyan^{1,*}

(1. School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

2. Nestlé R&D Centre Shanghai Co. Ltd., Shanghai 201812, China;

3. School of Computer Science and Information Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: The volatile components of fresh chicken bouillon, out-of-date chicken bouillon and rancid chicken bouillon were extracted by headspace solid-phase micro-extraction (SPME) and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Sensory evaluation and an electronic nose were used to evaluate the flavor attributes of chicken bouillons. The ability of the electronic nose to differentiate chicken bouillons was evaluated by principal component analysis (PCA) and cluster analysis (CA). The correlation between flavor components and electronic nose was established by partial least squares (PLS). The results showed that a total of 53 flavor compounds were identified in chicken bouillons, including 3 alkenes, 6 alcohols, 4 ketones, 12 aldehydes, 6 esters, 3 aromatic compounds, 13 sulfides, 4 heterocyclic compounds and 2 other compounds. The results of sensory evaluation agreed with the electronic nose results. The flavor of fresh chicken bouillon was regarded to be more similar to that of out-of-date chicken bouillon, and they were also similar in terms of volatile composition. PLS showed that 30 flavor components exhibited good correlation with the electronic nose sensors. These findings indicated that combination of GC-MS and electronic nose with chemometrics could evaluate the olfactory flavor of chicken bouillons.

Key words: chicken bouillon; flavor components; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); electronic nose; chemometrics method

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201702031

中图分类号: TS264.23

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 02-0191-07

收稿日期: 2016-06-25

基金项目: 上海应用技术学院协同创新基金-跨学科、多领域合作研究专项 (XTCX2015-13); 校企合作项目 (J2015-218)

作者简介: 田怀香 (1976—), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品风味化学。E-mail: tianhx@sit.edu.cn

*通信作者: 于海燕 (1979—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为食品风味分析和食品品质快速检测。E-mail: hyyu@sit.edu.cn

引文格式:

田怀香, 张雅敬, 吴譔, 等. 气相色谱-质谱联用和电子鼻用于鉴别鸡精调味品香气成分[J]. 食品科学, 2017, 38(2): 191-197. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201702031. <http://www.spkx.net.cn>

TIAN Huaixiang, ZHANG Yajing, WU Xuan, et al. Identification of flavor components of chicken bouillon flavor components by gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose[J]. Food Science, 2017, 38(2): 191-197. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201702031. <http://www.spkx.net.cn>

鸡精作为最畅销的复合调味品之一, 由于其营养性与卓越的调味功能, 在近几年中迅速走进了千家万户。它不仅适用于烹饪工艺, 还广泛应用于食品加工领域, 是我国正在快速增长的消费品。除了能增强食物的味感, 鸡精同样也具有鸡肉香、鲜香及辛香料等感官属性, 对食品的增鲜、增香具有重要作用。研究者先后对鸡精调味品的配方^[1]、工艺^[2]、应用^[3]等方面进行研究。然而由于鸡精中含有鸡油、植物油等物质, 使得鸡精在某些情况下可能产生不良的风味, 从而影响鸡精的品质和风味。研究鸡精调味品香气成分, 分析新鲜鸡精、哈败鸡精和久置鸡精的香气差异, 对提高产品品质、研究呈香机理、完善质量评价体系具有重要意义。

气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术具有检测灵敏度高, 通用性和专用性强, 操作简单且快速, 结果准确等特点, 而且有庞大的标准质谱库可供检索, 是定性、定量的优良工具。GC-MS作为分析挥发性风味物质的有效方法, 已广泛应用于鸡肉及调味品的挥发性风味物质分析。Yao Yingzheng等^[4]利用GC-MS结合电子鼻分析腌渍1、2 a和3 a的四川特色风味冬菜的挥发性风味物质, 结果表明有57种风味物质可以有效评价四川冬菜的整体风味。Wettasinghe等^[5]检测出鸡肉的主要呈香物质为醛类、醇类化合物以及含氮化合物和含硫化合物。Madrua等^[6]分析了烹煮鸡肉中的关键挥发性香气成分, 主要包括一些味喃硫醇及其衍生物, 还有一些杂环类物质。

电子鼻作为仿生的电子感官仪器, 用以代替人的鼻子来分析、识别和检测复杂香气, 与其他常规的检测仪器相比, 电子鼻对于样品的要求较低, 无需样品处理, 可快速分辨样品的气味信息, 是一种将现代科技集于一身的高端检测仪器。与人工感官评定相比, 电子鼻的检测更为客观, 不受人的主观因素影响, 结果可靠稳定, 并具有较好的重复性^[7-9]。目前, 电子鼻技术已经成功应用于饮料制品^[10]、乳制品^[11]、茶^[12]、咖啡^[13]、肉制品^[14]、水果^[15]以及其他食品风味^[16]分析中。秦蓝等^[17]利用电子鼻对6种鸡精调味料进行分类, 并利用偏最小二乘(partial least squares, PLS)法研究了电子鼻传感器与感官属性的相关性。Zhang Qinyi等^[18]采用电子鼻技术对中国的食醋进行辨别分析, 从而控制其样品品质。Song Shiqing等^[19]利用电子鼻快速检测氧化鸡脂, 研究其风味质量变化情况。

本实验通过固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)-GC-MS技术对新鲜鸡精、久置鸡精和哈败鸡精的挥发性风味成分进行分析鉴定, 并结合电子鼻技术, 对其风味轮廓进行研究, 利用聚类分析(cluster analysis, CA)法研究电子鼻对样品的分析能力, PLS法分析香气成分与嗅闻感官属性之间的相关性, 为企业调控鸡精调味品的生产及香气品质控制提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜鸡精、高温处理的哈败鸡精(包装完好于37℃恒温箱贮存1 a)和常温久置鸡精(包装完好25℃恒温室贮存2 a)干燥保存, 感官培训标准品(美极鸡粉、鸡油、新鲜生鸡肉、谷氨酸钠、I+G、苦荞、过期的植物油) 雀巢研发中心上海有限公司。

2-辛醇(色谱纯) 上海安谱实验科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

75 μm碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(carboxen/polydimethylsiloxane, CAR/PDMS)萃取头 美国Supelco公司; BS 124S电子天平 北京赛得利科学仪器有限公司; 524G恒温水浴锅 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司; EMS-20磁力搅拌水浴锅 上海乔跃电子有限公司; 7890A-5975C GC-MS联用仪、HP-INNOWAX色谱柱(60 m×0.25 mm, 0.25 μm) 美国安捷伦科技有限公司; α-FOX4000型电子鼻 法国Alpha MOS公司。

1.3 方法

1.3.1 感官评定

首先对感官评价人员进行单个感官属性的培训, 对鸡肉味(美极鸡粉, 参照物, 下同)、油脂味(鸡油)、腥味(新鲜生鸡肉)、鲜味(谷氨酸钠、I+G)、苦味(苦荞)、腐败感(过期植物油)等感官属性进行定义。将鸡精样品调配成质量分数1%的溶液, 保持70℃, 置于一次性感官评定杯中。选取16名感官评价人员(8男8女, 20~30岁之间)根据鸡肉味、油脂味、腥味、腐败感进行嗅闻打分。评分方式采用10分制, 0~2分, 似有似无; 2~4分, 弱; 4~6分, 中等; 6~8分, 强; 8~10分, 非常强。鲜味、苦味采用

品尝的方法测试,以参照物为对照,评分方式同嗅闻的标准。整体接受度的评价标准为:0~2分,无法接受;2~4分,接受度低;4~6分,接受度中等;6~8分接受度强;8~10分,接近新鲜样品。

1.3.2 GC-MS分析条件

顶空-SPME条件:将萃取头先在GC进样口老化30 min,老化温度为250℃。称取7 g鸡精调味料样品,倒入GC-MS样品瓶中,再分别加入7 g去离子水,100 μ L内标,放入转子于65℃磁力恒温水浴锅中平衡15 min,搅拌萃取30 min后,供GC-MS分析。

GC条件:HP-INNOWAX色谱柱(60 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m);进样口温度250℃;载气(He)流速1 mL/min;程序升温:40℃保持6 min,以3℃/min升至100℃,再以5℃/min升至230℃保持10 min;进样方式:不分流进样。

MS条件:电子电离源;电子能量70 eV;离子源温度230℃;四极杆温度150℃;发射电流35 μ A;扫描速率1.9 scans/s;质量扫描范围50~550 u。

所得MS数据用Wiley7n.1数据库检索,用内标法确定各组分的相对含量,内标为2-辛醇(4.3 mg/L,内标量100 μ L,以水为内标溶剂)。每个样品重复3次,取其平均值。

1.3.3 电子鼻检测

取质量分数50%的鸡精溶液3 g于电子鼻专用瓶中,精确至 ± 0.000 1 g。电子鼻分析条件:顶空产生参数:温度70℃,时间1 080 s,搅动速率500 r/min;顶空注射参数:注射体积1 500 μ L,注射温度80℃,注射速率1 500 μ L/s。获取参数时间120 s,延滞时间600 s。

本实验采用法国Alpha MOS公司的 α -FOX4000电子鼻系统,自带18根传感器(T30/1、P10/1、P10/2、P40/1、T70/2、PA/2、P30/1、P40/2、P30/2、T40/2、T40/1、TA/2、LY2/LG、LY2/G、LY2/AA、LY2/GH、LY2/gCTL、LY2/gCT)。在实验之前将电子鼻系统进行预热和校准处理,实验时保持实验室温度和湿度恒定,以确保电子鼻采集数据时的稳定性和精确度。每个样品重复10次,取信号稳定的后5次数据结果用于进一步的分析。

1.4 数据处理

感官评定和GC-MS的结果($\bar{x} \pm s$)由SPSS Statistics version 19软件分析;主成分分析(principal component analysis, PCA)由电子鼻自带软件完成;CA由The SAS System for Windows完成;风味物质与感官属性的PLS相关统计分析由Unscrambler version 9.7软件完成。

2 结果与分析

2.1 基于SPME-GC-MS的鸡精调味品挥发性风味成分分析

对新鲜鸡精、久置鸡精和哈败鸡精的挥发性风味成分进行SPME-GC-MS分析检测,如图1、表1所示。

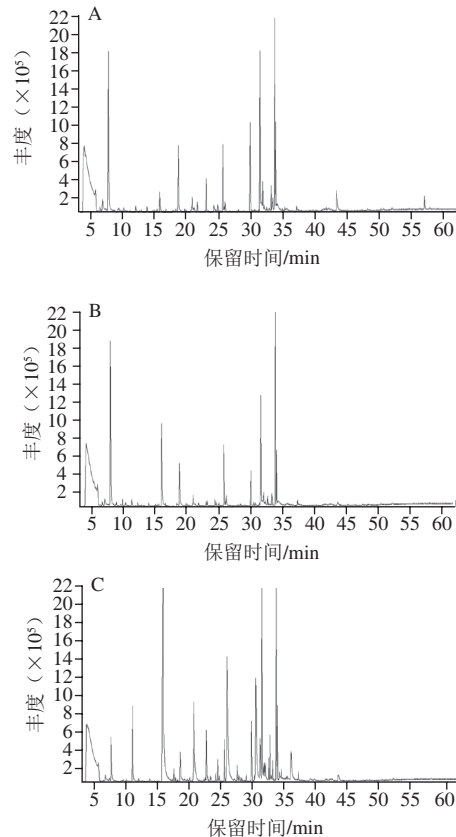


图1 新鲜鸡精(A)、久置鸡精(B)和哈败鸡精(C)的挥发性风味成分总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile compounds in fresh chicken bouillon (A), out-of-date chicken bouillon (B) and rancid chicken bouillon (C)

表1 基于SPME-GC-MS的新鲜鸡精、久置鸡精和哈败鸡精样品的挥发性风味成分结果

Table 1 Volatile compounds in fresh chicken bouillon, out-of-date chicken bouillon and rancid chicken bouillon identified by SPME-GC-MS

序号	物质	KI ^a	KI参考值	鉴定方法	含量/($\mu\text{g/kg}$)		
					新鲜鸡精	久置鸡精	哈败鸡精
烯类 (3 种)							
1	左旋- β -蒎烯	1 114	1 116 ^b	KI、MS	—	1.39 $\pm$ 0.02	—
2	3-蒎烯	1 148	1 148 ^b	KI、MS	—	1.64 $\pm$ 0.09	1.10 $\pm$ 0.02
3	柠檬烯	1 199	1 178 ^[20]	KI、MS	10.81 $\pm$ 1.27	8.46 $\pm$ 0.23	—
	烯类总计				10.81	11.49	1.10
醇类 (6 种)							
4	乙醇	959	942 ^[21]	KI、MS	4.77 $\pm$ 0.22	—	—
5	正戊醇	1 137	1 107 ^b	KI、MS	—	2.53 $\pm$ 0.10	18.93 $\pm$ 2.05
6	桉树油醇	1 215	1 213 ^b	KI、MS	4.42 $\pm$ 0.29	1.95 $\pm$ 0.03	—
7	1-辛烯-3-醇	1 460	1 462 ^[21]	KI、MS	0.91 $\pm$ 0.07	3.60 $\pm$ 0.12	8.52 $\pm$ 0.38
8	1-庚醇	1 466	1 467 ^[22]	KI、MS	—	—	20.01 $\pm$ 2.21

续表1

序号	物质	K _I ^a	K _I 参考值	鉴定方法	含量/(μg/kg)		
					新鲜鸡精	久置鸡精	哈败鸡精
9	1-辛醇	1 575	1 553 ^[21]	KI、MS	—	—	38.93±1.84
	醇类总计				10.10	8.08	86.39
	酮类(4种)						
10	6-甲基-2-庚酮	1 248		MS	—	—	2.37±0.04
11	2-辛酮	1 293	1 285 ^[21]	KI、MS	2.14±0.02	2.46±0.13	—
12	3-辛烯-2-酮	1 421	1 420 ^[21]	KI、MS	—	1.62±0.04	32.71±2.38
13	姜黄酮	2 336		MS	1.76±0.02	—	—
	酮类总计				3.89	4.08	35.08
	醛类(12种)						
14	丙醛	597	601 ^b	KI、MS	18.19±0.43	26.30±2.78	—
15	3-甲基丁醛	940	918 ^[21]	MS	—	2.50±0.13	—
16	戊醛	1 004	982 ^[21]	KI、MS	—	4.59±0.05	56.20±2.10
17	己醛	1 102	1 084 ^[20]	KI、MS	9.53±0.35	66.78±4.06	458.07±19.80
18	2-甲基-2-戊烯醛	1 178		MS	1.20±0.00	1.62±0.00	—
19	庚醛	1 198	1 175 ^[21]	KI、MS	—	—	95.04±5.56
20	辛醛	1 294	1 284 ^[21]	KI、MS	—	—	188.58±9.45
21	(E)-2-庚烯醛	1 337	1 330 ^b	KI、MS	—	—	3.82±0.23
22	壬醛	1 401	1 388 ^[21]	KI、MS	—	2.05±0.05	128.16±7.78
23	(E)-2-辛烯醛	1 445	1 430 ^b	KI、MS	—	—	15.68±2.02
24	糠醛	1 486	1 455 ^[21]	KI、MS	6.22±0.21	—	—
25	癸醛	1 511	1 510 ^[21]	KI、MS	—	—	7.86±0.21
	醛类总计				35.14	103.84	953.41
	酯类(6种)						
26	乙酸戊酯	1 185	1 161 ^b	KI、MS	—	—	1.92±0.01
27	丙酸戊酯	1 246	1 223 ^b	KI、MS	—	—	2.75±0.04
28	甲酸庚酯	1 331	1 310 ^b	KI、MS	—	—	9.50±0.32
29	辛酸甲酯	1 395	1 378 ^b	KI、MS	—	2.42±0.04	6.32±0.26
30	乙酸辛酯	1 436	1 459 ^b	KI、MS	—	—	10.84±1.25
31	己酸戊酯	1 521	1 500 ^b	KI、MS	—	—	4.78±0.65
	酯类总计				0.00	2.42	36.11
	芳香族化合物(3种)						
32	甲苯	1 061	1 061 ^b	KI、MS	2.43±0.04	2.22±0.03	2.29±0.02
33	对二甲苯	1 151	1 151 ^b	KI、MS	1.54±0.02	4.30±0.03	—
34	4-异丙基甲苯	1 271	1 271 ^b	KI、MS	3.67±0.04	1.83±0.01	4.09±0.03
	芳香烃总计				7.64	8.36	6.38
	含硫化物(13种)						
35	1-丙硫醇	862		MS	1.74±0.00	2.15±0.04	—
36	1-丙烯-1-硫醇	913		MS	74.42±4.88	110.15±8.80	34.68±2.21
37	2-戊硫醇	966		MS	—	3.97±0.26	—
38	烯丙基甲基硫醚	980	981 ^b	KI、MS	2.83±0.11	3.83±0.23	—
39	二甲基二硫醚	1 093	1 071 ^[22]	KI、MS	1.37±0.01	—	—
40	烯丙基丙基硫醚	1 121		MS	1.61±0.01	—	—
41	二烯丙基硫醚	1 158	1 150 ^b	KI、MS	33.69±2.10	37.64±1.77	26.65±1.32
42	甲基丙基二硫醚	1 241	1 264 ^b	KI、MS	13.56±0.77	3.22±0.15	4.79±0.20
43	烯丙基甲基二硫醚	1 289		MS	27.84±1.32	39.35±1.45	24.85±1.34
44	甲基丙基二硫醚	1 295		MS	4.37±0.10	8.01±0.10	—
45	二丙基二硫醚	1 387	1 358 ^b	KI、MS	32.57±1.77	19.61±0.66	34.57±1.96
46	烯丙基丙基二硫醚	1 450		MS	2.43±0.01	13.30±0.68	—
47	二烯丙基二硫醚	1 497	1 504 ^b	KI、MS	123.17±6.55	135.76±7.05	166.54±7.32
	含硫化物总计				319.59	377.01	292.08
	杂环化合物(4种)						
48	2-丁基呋喃	1 142	1 130 ^b	KI、MS	—	—	2.31±0.07
49	3,4-二氢-2-甲基-2H-噻喃	1 206		MS	3.26±0.03	—	—
50	2-戊基呋喃	1 234	1 229 ^b	KI、MS	—	2.82±0.02	32.04±2.08
51	3,4-二甲基噻吩	1 263	1 245 ^b	KI、MS	4.45±0.13	4.74±0.04	6.59±0.09
	杂环化合物总计				7.70	7.55	40.94
	其他化合物(2种)						
52	茴香脑	1 881	1 870 ^b	KI、MS	16.70±0.88	5.26±0.07	10.75±1.10
53	4-羟基-3-叔丁基-苯甲醚	2 455		MS	5.35±0.09	—	—
	其他总计				22.05	5.26	10.75

注：—,未检出；a.采用HP-INNOWAX柱分析时的Kovats指数(Kovats index, K_I)；b.参考flavornet数据库；鉴定方法中KI、MS为质谱与数据库对照(Wiely7n.1)且KI与文献一致，MS为质谱与数据库对照(Wiely7n.1)。

由表1可知，鸡精样品中共检测到53种挥发性风味物质，主要包括烯类3种、醇类6种、酮类4种、醛类12种、酯类6种、芳香族化合物3种、含硫化合物13种、杂环化合物4种和其他化合物2种。在新鲜鸡精中烯丙基甲基硫醚、二甲基二硫醚、烯丙基丙基硫醚、二烯丙基硫醚、甲基丙基二硫醚、烯丙基甲基二硫醚、甲基丙基二硫醚、二丙基二硫醚、烯丙基丙基二硫醚和二烯丙基二硫醚提供了主要的大蒜、葱样香气。

脂肪氧化是一个十分复杂的过程，不饱和脂肪酸被氧化，形成氢过氧化物，这些物质更容易被氧化或者分解形成二级氧化产物，比如短链的醛类、酮类以及其他的氧化产物，这些物质能够影响肉类相关产品的整体质量和可接受度^[23]。Park等^[24]采用GC-MS分析了猪肉片贮存期间的氧化产物，实验发现有更高浓度的己醛和(E)-2-辛烯醛产生，其中(E)-2-辛烯醛由亚油酸反应生成。实验结果表明饱和的(C₅~C₁₀)和5个碳原子(C₆~C₁₁)以上不饱和的醛是典型的脂肪变质产物，这些物质由脂类的自氧化代谢作用产生。己醛是一种重要的腐败气息化合物，Beltran等^[25]将己醛含量的增加作为指标来评估煮熟的鸡肉随着贮藏时间延长的脂肪氧化程度。从挥发性风味物质含量上来看，哈败鸡精的风味和新鲜鸡精、久置鸡精有较大不同。哈败鸡精中的醇类、酮类、醛类、酯类和杂环化合物明显增多，例如1-庚醇、1-辛醇、3-辛烯-2-酮、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、乙酸戊酯、丙酸戊酯、甲酸庚酯、辛酸甲酯、乙酸辛酯、己酸戊酯、2-戊基呋喃，醛类尤其是己醛的含量有显著增加，说明非真空的贮藏环境使鸡精中的油脂发生了氧化反应，较高的贮藏温度更是加速了这一反应，从而生成了大量的氧化产物。这些物质不仅使鸡精失去了原本的香味，还产生了令人不悦的哈败气。而在哈败鸡精中含硫化物明显减少，尤其是1-丙硫醇、烯丙基甲基硫醚、二甲基二硫醚、烯丙基丙基硫醚、甲基丙基二硫醚、烯丙基丙基二硫醚未检测到，说明哈败鸡精中提供主要大蒜香气的含硫化合物已经缺失，导致香气上的改变。久置鸡精中醛类物质明显升高，这是由于经过长期放置脂肪氧化导致的，其他各类物质变化不明显。

2.2 人工感官评价

对鸡精样品的感官属性(鸡肉味、油脂味、腥味、鲜味、苦味、腐败感和整体接受度)进行感官评定，感官属性结果见表2。邓肯氏分析表明新鲜鸡精、久置鸡精和哈败鸡精的感官属性(鸡肉味、油脂味、腥味、鲜味、苦味、腐败感和整体接受度)除油脂味均具有显著性差异(P<0.05)，说明3个鸡精在嗅觉感官上的差异显著，人工感官评价可以很好地体现3种鸡精的不同感

官特性。新鲜鸡精具有最强的鸡肉味和鲜味,不良气息如腥味、苦味、腐败感分值最低,因苦味的味感强度较低,感官评价的结果差异较大,整体接受度分值最高,表明新鲜鸡精具有怡人的整体风味;哈败鸡精具有最强的油脂味、苦味和腐败感,鸡肉味、鲜味这2个鸡精最主要的特征风味分值最低,整体接受度也最低,表明哈败鸡精的嗅觉感官体验最差,哈败后产生的油脂味、苦味和腐败感让人无法接受;久置鸡精的腥味最重,整体接受度在新鲜鸡精和哈败鸡精之间,说明久置鸡精的风味不及新鲜鸡精,也产生如腥味的不良气息,但整体感官接受度比哈败鸡精要高。

表2 鸡精样品的感官评定结果

Table 2 Sensory evaluation results of three bouillon samples

名称	感官评分					
	鸡肉味	油脂味	腥味	鲜味	苦味	腐败感
新鲜鸡精	6.00±1.51 ^b	4.38±1.60 ^a	2.38±1.60 ^a	6.00±1.93 ^b	0.50±0.76 ^d	1.13±0.99 ^d
久置鸡精	4.88±1.25 ^{ab}	4.75±1.75 ^a	4.63±1.92 ^b	4.88±1.64 ^b	1.50±1.07 ^c	2.13±1.13 ^c
哈败鸡精	3.50±1.69 ^a	6.13±1.46 ^b	2.88±1.55 ^{ab}	2.75±1.75 ^a	3.13±1.73 ^b	3.63±1.77 ^b

注: 同列不同字母表示组间差异显著 ($P<0.05$)。

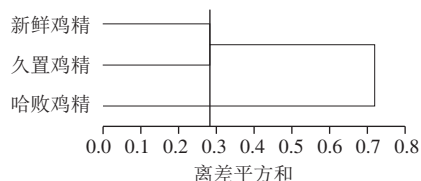


图2 人工感官评价CA图

Fig. 2 CA plot of chicken bouillons by sensory evaluation

根据人工感官评价结果进行CA, 如图2所示。根据人工感官评价结果, 新鲜鸡精和久置鸡精在离差平方和约为0.3时可以聚为一类, 表明从感官上新鲜鸡精与久置鸡精更为接近, 而哈败鸡精与其他2个样品之间的差异更显著。

2.3 电子鼻鉴别不同鸡精样品

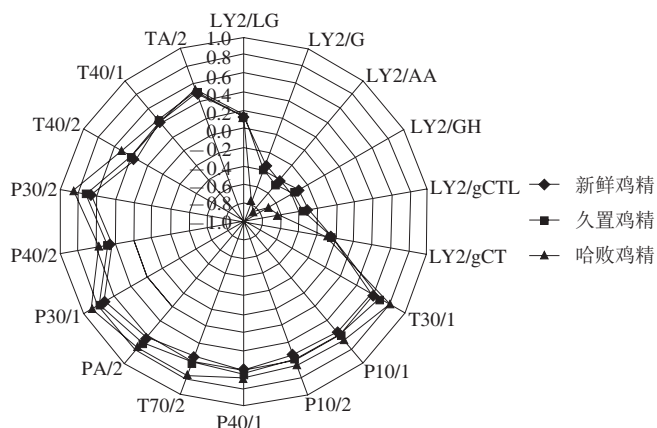


图3 新鲜鸡精、久置鸡精和哈败鸡精的电子鼻雷达图

Fig. 3 Electronic nose radar profiles of fresh chicken bouillon, out-of-date chicken bouillon and rancid chicken bouillon

分别将新鲜鸡精、久置鸡精和哈败鸡精的电子鼻数据作雷达图, 对比结果如图3所示。3种鸡精样品被明显地区分开来。哈败鸡精的风味轮廓明显与新鲜鸡精、久置鸡精不同, 传感器T40/2、P30/2、P40/2、P30/1、PA/2、T70/2、P40/1、P10/2、P10/1、T30/1的响应值明显大于新鲜鸡精、久置鸡精; 传感器LY2/gCTL、LY2/GH、LY2/AA、LY2/G的响应值由于是负值, 哈败鸡精的响应信号则明显低于新鲜鸡精、久置鸡精, 说明哈败鸡精的响应值信号与新鲜鸡精、久置鸡精有较大差异, 电子鼻分析得到新鲜鸡精和久置鸡精的风味轮廓更为接近, 并与哈败鸡精有较大不同。

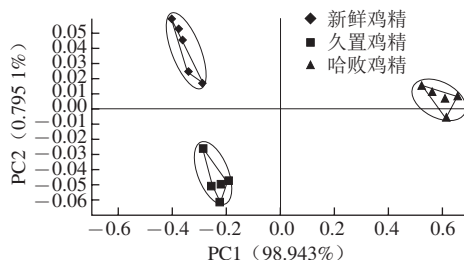


图4 新鲜鸡精、久置鸡精和哈败鸡精的电子鼻PCA图

Fig. 4 PCA plots of fresh chicken bouillon, out-of-date chicken bouillon and rancid chicken bouillon by electronic nose

PCA是一种综合了向量分析以及相关矩阵的分类方法, 通过分析传感器采集的信息, 将数据转换及降维, 从而最大程度上体现不同样品之间的差异^[26]。根据电子鼻采集到的样品信息, 对3种鸡精样品做PCA, 如图4所示。2个主成分的累积方差贡献率为99.74%, 表明前2个主成分可以反映样品的综合信息。不同样品间的差异可以通过PCA图上的距离表征^[27]。同一样品的5次重复数据均能够促成一团, 并与其他样品明显区分开来, 说明电子鼻数据的稳定性和重复性良好。新鲜鸡精聚集在第2象限, 久置鸡精聚集在第3象限, 哈败鸡精聚集在第1象限, 表明电子鼻对新鲜鸡精、久置鸡精、哈败鸡精可以有效区分。由两两之间的距离对比可得, 新鲜鸡精和久置鸡精更为接近, 说明二者风味更为接近, 这与感官评价结果一致。

Tian Huaixiang等^[20]使用电子鼻结合PCA不同等级的调味品, PC1贡献率为90%, PC2贡献率为10%, 充分解释了样品间的差异, 样品在图中均不重叠并且按照等级聚集成几簇。说明电子鼻系统能够区分样品间气味的差异, 并且能够把相似度高的样品聚集到一起。

2.4 挥发性风味物质与嗅觉感官属性相关性分析

为了探究检测得到的挥发性风味物质对鸡精整体风味的贡献程度, 利用PLS建立感官评定与挥发性风味成分的关系, 从而推断每种风味成分与嗅觉感官属性的相关性, 如图5所示。以SPME-GC-MS检测得到的53种挥

发性风味物质作为 X 变量,人工感官评价的鸡肉味、油脂味、腥味、刺激感和整体接受度5个感官属性作为 Y 变量。图5中的2个椭圆表示50% (小椭圆) 和100% (大椭圆) 的贡献率,模型对位于2个椭圆之间的挥发性风味物质与嗅闻感官属性解释能力较好。所有的香气成分和5个嗅闻感官属性均在2个椭圆之内,说明模型包含的信息可以解释所有香气成分与5个嗅闻感官属性的相关性。PLS法结果表明,共有30种挥发性风味成分与电子鼻传感器具有较好的相关性。其中,3-萜烯、正戊醇、1-辛烯-3-醇、1-庚醇、正辛醇、6-甲基-2-庚酮、3-辛烯-2-酮、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、(E)-2-庚烯醛、壬醛、(E)-2-辛烯醛、癸醛、乙酸戊酯、丙酸戊酯、甲酸庚酯、辛酸甲酯、己酸戊酯、二甲基二硫醚、烯丙基丙基硫醚、二烯丙基二硫醚、2-丁基呋喃、3,4-二氢-2-甲基-2H-噻喃、2-戊基呋喃、3,4-二甲基噻吩与油脂味和刺激感2个感官属性相关性较好。挥发性风味物质与嗅闻感官属性建立相关性,便于确定影响感官属性的物质,为鸡精的货架期调控有重要的参考价值。

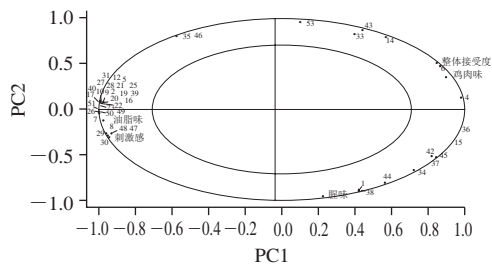


图5 挥发性风味物质与嗅闻感官属性相关性PLS分析图

Fig. 5 PLS plot showing the correlation between volatile compounds and electronic nose sensors

Tian Huaixiang等^[20]采用人工感官分析、电子鼻和GC-MS分析不同等级的调味品,并对人工感官分析和GC-MS数据进行相关性分析,PLS建模提供了一个双因子模型,解释了99%的变量 X (人工感官) 和87%的变量 Y (57种挥发性物质)。找出了与高品质调味料有关的感官属性,并得出了与这些属性相关的风味物质。Song Shiqing等^[28]采用相关性分析比较了氧化牛脂样品的人工感官、电子鼻和挥发性风味物质数据,得到了各指标间的相关性,取得了较为理想的结果。

3 结论

采用SPME-GC-MS法、人工感官评价和电子鼻技术,对鸡精样品的挥发性风味物质和风味属性进行较全面分析。GC-MS分析检测到挥发性风味物质共有53种,哈败鸡精中的醇类、酮类、醛类、酯类和杂环化合物明显增多,而含硫化物含量明显减少,新鲜鸡精和久置

鸡精的挥发性风味物质含量差异相对较小,与人工感官评价结果、电子鼻分析结果一致。研究表明GC-MS、电子鼻结合PLS法可以综合评价鸡精调味品中的挥发性风味物质和风味属性,更全面地评价鸡精调味品的香气。

参考文献:

- [1] 李耀. 鸡肉类抽提物: 在鸡精、鸡粉生产中的应用[J]. 中国调味品, 2011, 36(8): 84-86.
- [2] 廖国洪. 鸡肉风味型鸡粉生产技术[J]. 食品科技, 2009, 34(10): 231-234. DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2009.10.050.
- [3] 易发如, 李耀. 鸡肉粉、鸡肉膏在方便面调味料中的应用[J]. 食品工业科技, 2011, 32(10): 470-472. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2011.10.116.
- [4] YAO Y Z, PAN S Y, FAN G, et al. Evaluation of volatile profile of Sichuan dongcai, a traditional salted vegetable, by SPME-GC-MS and E-nose[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 64(2): 528-535. DOI:10.1016/j.lwt.2015.06.063.
- [5] WETTASINGHE M, VASANTHAN T, TEMELLI F, et al. Volatile flavour composition of cooked by-product blends of chicken, beef and pork: a quantitative GC-MS investigation[J]. Food Research International, 2001, 34(2/3): 149-158. DOI:10.1016/S0963-9969(00)00146-0.
- [6] MADRUGA M S, MOTTRAM D S. The effect of pH on the formation of Maillard-derived aroma volatiles using a cooked meat system[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1995, 68(3): 305-310.
- [7] 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. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2014.07.019.
- [8] AMPUERO S, BOSSET J O. The electronic nose applied to dairy products: a review[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, 94(1): 1-12. DOI:10.1016/S0925-4005(03)00321-6.
- [9] HONG X Z, WANG J. Detection of adulteration in cherry tomato juices based on electronic nose and tongue: comparison of different data fusion approaches[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 126(4): 89-97. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2013.11.008.
- [10] BLEIBAUM R N, STONE H, TAN T, et al. Comparison of sensory and consumer results with electronic nose and tongue sensors for apple juices[J]. Food Quality and Preference, 2002, 13(6): 409-422. DOI:10.1016/S0950-3293(02)00017-4.
- [11] CEVOLI C, CERRETANI L, GORI A, et al. Classification of Pecorino cheeses using electronic nose combined with artificial neural network and comparison with GC-MS analysis of volatile compounds[J]. Food Chemistry, 2011, 129(3): 1315-1319. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.05.126.
- [12] BANERJEE R, TUDU B, SHAW L, et al. Instrumental testing of tea by combining the responses of electronic nose and tongue[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 110(3): 356-363. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2011.12.037.
- [13] PARDO M, NIEDERJAUFNER G, BENUSSI G, et al. Data preprocessing enhances the classification of different brands of Espresso coffee with an electronic nose[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, 69(3): 397-403. DOI:10.1016/S0925-4005(00)00499-8.
- [14] WANG D F, WANG X C, LIU T A, et al. Prediction of total viable counts on chilled pork using an electronic nose combined with support vector machine[J]. Meat Science, 2012, 90(2): 373-377. DOI:10.1016/j.meatsci.2011.07.025.

- [15] DEFILIPPI B G, JUAN W S, VALDÉS H, et al. The aroma development during storage of Castlebrite apricots as evaluated by gas chromatography, electronic nose, and sensory analysis[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2009, 51(2): 212-219. DOI:10.1016/j.postharvbio.2008.08.008.
- [16] LI S H, LI X R, WANG G L, et al. Rapid discrimination of Chinese red ginseng and Korean ginseng using an electronic nose coupled with chemometrics[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2012, 70 (21): 605-608. DOI:10.1016/j.jpba.2012.06.009.
- [17] 秦蓝, 李凤华, 田怀香, 等. 鸡精调味料人工感官评价与电子鼻感官分析的相关性研究[J]. *食品与机械*, 2014, 30(4): 11-13; 42. DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2014.04.003.
- [18] ZHANG Q Y, ZHANG S P, XIE C S, et al. 'Sensory analysis' of Chinese vinegars using an electronic nose[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 128(2): 586-593. DOI:10.1016/j.snb.2007.07.058.
- [19] SONG S Q, YUAN L, ZHANG X M, et al. Rapid measuring and modelling flavour quality changes of oxidised chicken fat by electronic nose profiles through the partial least squares regression analysis[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(4): 4278-4288. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.07.009.
- [20] TIAN H X, LI F H, QIN L, et al. Quality evaluation of beef seasonings using gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose: correlation with sensory attributes and classification according to grade level[J]. *Food Analytical Method*, 2015, 8(6): 1522-1534. DOI:10.1007/s12161-014-0031-4.
- [21] FENG T, ZHUANG H, YE R, et al. Analysis of volatile compounds of *Mesona blumes*, gum/rice extrudates via GC-MS and electronic nose[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 160(1): 964-973. DOI:10.1016/j.snb.2011.09.013.
- [22] XIAO Z, YU D, NIU Y, et al. Characterization of aroma compounds of Chinese famous liquors by gas chromatography-mass spectrometry and flash GC electronic-nose[J]. *Journal of Chromatography B Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2013, 945/946: 92-100. DOI:10.1016/j.jchromb.2013.11.032.
- [23] KUMAR Y, YADAV D N, AHMAD T, et al. Recent trends in the use of natural antioxidants for meat and meat products[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2015, 14(6): 796-812. DOI:10.1111/1541-4337.12156.
- [24] PARK S Y, KIM Y J, LEE H C, et al. Effects of pork meat cut and packaging type on lipid oxidation and oxidative products during refrigerated storage (8 °C)[J]. *Journal of Food Science*, 2008, 73(3): C127-C134. DOI:10.1111/j.1750-3841.2007.00656.x.
- [25] BELTRAN E, PLA R, YUSTE J, et al. Lipid oxidation of pressurized and cooked chicken: role of sodium chloride and mechanical processing on TBARS and hexanal values[J]. *Meat Science*, 2003, 64(1): 19-25. DOI:10.1016/S0309-1740(02)00132-8.
- [26] MELUCCIA D, BENDINIB A, TESINI F, et al. Rapid direct analysis to discriminate geographic origin of extra virgin olive oils by flash gas chromatography electronic nose and chemometrics[J]. *Food Chemistry*, 2016, 204: 263-273. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.02.131
- [27] 王梦馨, 薄晓培, 韩善捷, 等. 不同防冻措施茶园茶汤滋味差异的电子舌检测[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(16): 300-305. DOI:10.11975/j.issn.1002-6819.2016.16.041.
- [28] SONG S Q, ZHANG X M, XIAO Z B, et al. Contribution of oxidized tallow to aroma characteristics of beeflike processflavour assessed by gas chromatography-mass spectrometry and partial leastsquares regression[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1254(17): 115-124. DOI:10.1016/j.chroma.2012.07.056.