

基于电子鼻的海产干制品风味研究及品质鉴定

张桂云

(漳州职业技术学院 石油化工学院;福建省精细化工应用技术协同创新中心,福建 漳州 363000)

摘要:采用电子鼻采集干贝、墨鱼干、鱿鱼干、虾米、小鱼干、花蛤干的挥发性物质,分析不同种类的气味物质成分差异和特征,构建了线性判别模型和聚类分析树图,实现六种海产干制品的分类鉴别,进一步构建了干贝的品质判别模型用于未知样本的大小鉴定。为海产干制品的风味研究、鉴定、加工生产提供新的思路和方法,有望在海产干制品的品质研究、风味形成、加工指导等方面发挥更大的作用。

关键词:电子鼻;海产干制品;干贝;主成分分析;线性判别分析;聚类分析

中图分类号: TS254.7

文献标识码: A

海产品除了部分鲜食外,多数用腌、晒、晾、速冻等办法保存,从加工产品细分结构来看,我国海产品加工主要以冷冻品、干制品等初级加工产品为主,而其他精细化加工产品占比较低。通过《中国渔业统计年鉴》来看,2020年我国水产品加工量中,冷冻品占比达71.27%,其次为干腌制品占比为12.8%,发展水产品精深加工技术也是提升产业链附加值的重要途径。海产干制品,如干贝、墨鱼、虾米等,通过脱水风干技术保留原有海产品的鲜味和营养价值,且便于贮存,已成为制作各种美味佳肴的绝佳佐料^[1]。各种海产品因品种、产地、养殖条件、加工方式等的不同,形成独特的风味,是体现其经济价值的重要因素^[2]。挥发性风味物质以气体混合物的形式呈现,对产品风味起着重要作用,直接影响消费者的选择。海产品的挥发性风味物质较多,目前已鉴定的挥发性风味化合物主要有醛类、醇类、酮类以及芳香族类化合物等^[3]。通过分析这些挥发性风味物质,可以研究不同海产品的风味特征、品质评价,对于海产品的养殖、加工都具有重要意义^[4]。

电子鼻是一种检测、识别和分析复杂气味和挥发性成分的仪器,它根据仿生学原理,由气敏传感器阵列、信号处理系统和模式识别系统组成,能像人类的鼻子一样闻到待测样品的气味并进行分类辨别^[5]。电子鼻技术已在粮油^[6]、果蔬^[7]、酒类^[8]、水产品^[9]、畜禽肉制品^[10]等食品的质量评估中表现出很好的应用前景;尤其是对复杂体系的快速分析,电子鼻提供了一种强大的分析手段^[11]。

目前,电子鼻对于海产挥发性风味物质的研究主要集中在种类和相对含量的测定上,关于干制品的PCA和风味评价模型建立的研究报道较少,不同海产干制品会产生的不同气味,不同的加工工艺以及原材料的不同,呈现不同风味特征。本文采用PEN3型电子鼻对六种海产干制品的气味成分进行检测研究,得到其挥发性风味物质的特征轮廓图,并利用线性判别分析和聚类分析方法实现六种海

收稿日期: 2023-10-20

基金项目: 福建省自然科学基金(2020J01132)、漳州市自然科学基金海产干制品风味(ZZ2020J26)

作者简介: 张桂云(1985—),女,河南项城人,讲师,硕士,主要从事食品质量安全分析与检测研究。

产干制品的鉴别分析^[12],进而研究了不同品质干贝的挥发性风味特征差异,并据此建立了干贝品质鉴定的识别模型,用于未知样本的品质鉴定^[13]。通过研究不同等级品质的海产干制品在挥发性风味物质上的特征差异,通过气味成分分析的方式,构建品质判别模型用于未知样本的品质鉴定,为海产干制品的风味研究、品质鉴定、加工生产提供新的思路和方法,助力于海产干制品的风味研究和生产指导。

1、材料与方法

1.1 实验材料

干贝、墨鱼干、鱿鱼干、虾米、小鱼干、花蛤干等海产干制品从漳州市大润发超市购买,挑选色泽相近、大小均一的样本作为实验材料,每个种类的样品3份。其中,干贝样本根据市场价格分为小干贝(98元/500 g)、大干贝(138元/500 g)、特级干贝(198元/500 g),每个种类的样品3份。干贝品质鉴定样本来源于同一市场的其他货架。

1.2 仪器与设备

PEN3型便携式电子鼻(德国Airsense公司,10个金属氧化物传感器及其性能见表1);FR224 CN型电子天平(上海奥斯豪仪器有限公司);T-18basic型均质机(德国IKA公司);50 mL螺口顶空样品瓶(美国安捷伦公司)。

表1 PEN3型电子鼻传感器阵列及响应化合物特征

序号	名称	性能描述	阈值/(mL·m ⁻³)
R1	W1C	对苯基类芳香族化合物敏感	10
R2	W5S	对氮氧化合物敏感	1
R3	W3C	对氨类和芳香族化合物敏感	10
R4	W6S	对氯化物敏感	100
R5	W5C	对脂肪族芳香化合物敏感	1
R6	W1S	对甲基类化合物敏感	100
R7	W1W	对有机硫化物敏感	1
R8	W2S	对醇类、醛酮类化合物敏感	100
R9	W2W	对含硫、氯化合物敏感	1
R10	W3S	对长链烷烃敏感	10

1.3 实验方法

首先用均质机将新鲜的样本搅成碎片状,然后分别称取干贝、墨鱼干、鱿鱼干、虾米、小鱼干、花蛤干每个样本各5.00 g,装于50 mL的顶空样品瓶中,拧紧瓶口待测。根据PEN3电子鼻的基本使用方法并适当调整参数进行样品的测试^[19]。采样前,电子鼻先自动清洗80 s,使各传感器的响应基线校零;然后设置电子鼻的检测参数:采样时间为100 s,进样流速为400 mL/min。测试时,将连接电子鼻的采样针头插入顶空瓶,吹扫捕集样本的挥发性气体成分进行分析测定,每个样品平行测定3次。不同等级干贝样本及未知品质样本的测定与上述过程相同。

1.4 数据分析

电子鼻是一种模拟人类鼻子的气体传感器阵列,内置的气体传感器可以响应特定的挥发类物质的值,模式识别算法可以计算响应值以鉴别并进行分析^[14]。测试过程中,各传感器的电导率随样品气体的流入逐渐升高并趋于稳定,选择稳态时刻60~63 s的数据点作为该样品的测试结果。采用实验所用电子鼻自带的WinMuster软件中的载荷分析法(loader)、主成分分析法(principal component analysis, PCA)、线性判别分析法(linear discriminant analysis, LDA)和判别因子分析法(discriminant factor analysis, DFA)对样本的风味特征进行数据分析和建立识别模式。聚类分析(cluster analysis, CA)由SPSS软件分析绘制。采用WinMuster软件中的Euklid、Korrelation、Mahalanobis、DFA方法对未知干贝样品进行品质鉴定和分析。

2. 结果与分析

2.1 不同海产干制品的气味特征分析

图1为六种类海产干制品在稳态下的电子鼻雷达图响应图,图中数轴1~10分别对应表1中的10种传感器;数轴上的阴影值越大,表明样品中该种类挥发性化合物的含量越高。观察比较各海产干制品的雷达图,其整体轮廓均有所不同。六种样品的R7响应值都很大(除虾米外,其他五种样品的响应占比均为最大值),表明海产干制品挥发性气味中硫化物成分较多,表现为特有的腥味^[21]。其次,R1、R6、R8、R9四种传感器的响应也较为明显,表明海产干制品挥发性气体中均含有芳香化合物和小分子的醛、酮、醇,这些成分赋予了产品各种的香气^[15]。R2和R3传感器主要对氮氧类芳香族物质响应,六种产品呈现的气味占比不尽相同;R4、R5、R10三种传感器对六种产品气味的响应占比均小,表明海产干制品中烃类化合物对风味的贡献较小^[16]。整体而言,墨鱼干和鱿鱼干的雷达图最为相似,干贝则与之相近;小鱼干和花蛤干的雷达图也较为相似;而虾米的雷达图介于二者之间。这些雷达图直观地显示了不同种类的海产干制品具有自身独特的风味构成,也是影响其经济价值和消费者选择的重要因素。

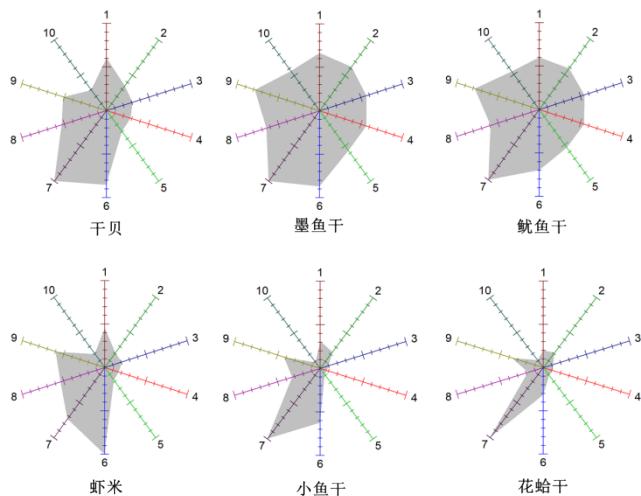


图1 不同海产干制品的气味特征响应雷达图

2.2 六种海产干制品的线性判别

图2为六种海产干制品的LDA分析结果图。第一主成分的方差贡献率为78.96%，第二主成分的方差贡献率分别为13.57%，二者的总方差贡献率达到92.53%。图2不同种类海产干制品的投影间没有重叠、聚集在不同的区域，说明该模型能够较好地区分不同种类的海产干制品^[17]。同时，由各种海产干制品的投影之间的距离远近也可以看出这几种海产干制品气味特征的差异程度；鱿鱼干和墨鱼干最为相近，而花蛤干较为不同。

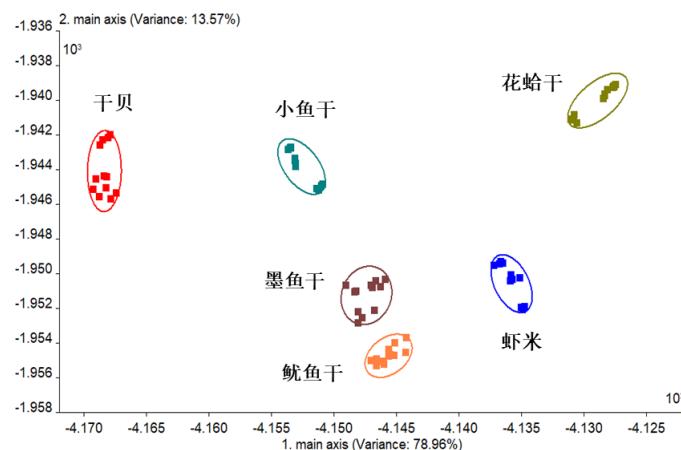


图2 不同海产干制品的线性判别分析结果图

2.3 海产干制品聚类分析

为更直观地对六种海产干制品进行分组，根据样品间的欧氏距离对样品进行聚类分析^[18]。聚类分析的结果如图3的树状图所示。在欧式距离为6处，六种类海产干制品被分为三大类：花蛤干和小鱼干为第一大类；干贝、墨鱼干、鱿鱼干被分为第二大类，它们之间的欧式距离较小、相似度较高；虾米为第三大类，与雷达图的分析结果相近。表明根据挥发性风味物质的轮廓特征，聚类分析可以对不同种类的海产干制品进行简单的分类。

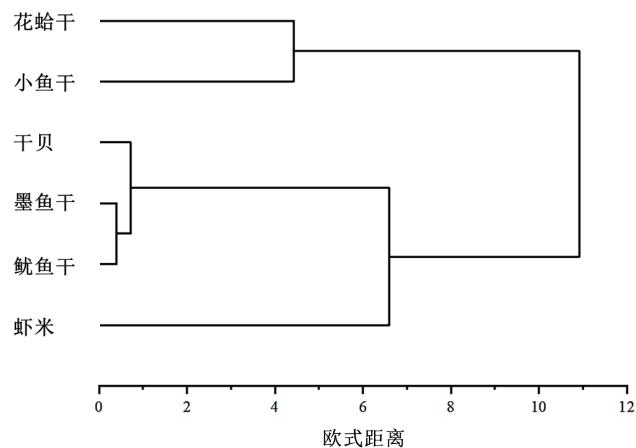


图3 不同海产干制品的聚类分析结果图

2.4 三种不同干贝的大小分析研究

通过电子鼻测定小干贝、大干贝、特级干贝三类样本的挥发性风味物质,构建数学模型来对干贝的品质进行判定^[19]。图4为三类干贝的主成分分析结果,第一主成分、第二主成分的方差贡献率分别为97.94%和1.82%,二者的总方差贡献率达到99.76%,说明该模型基本上包含三类干贝样品的原始信息。据此分析电子鼻对不同品质干贝的识别能力,图4表格中的分析结果均大于0.7,表明各种类样本能够被较好地区分。三种不同大小的干贝样本集在特定的区域,相互之间没有重叠,可以用来判定未知干贝样品的大小。

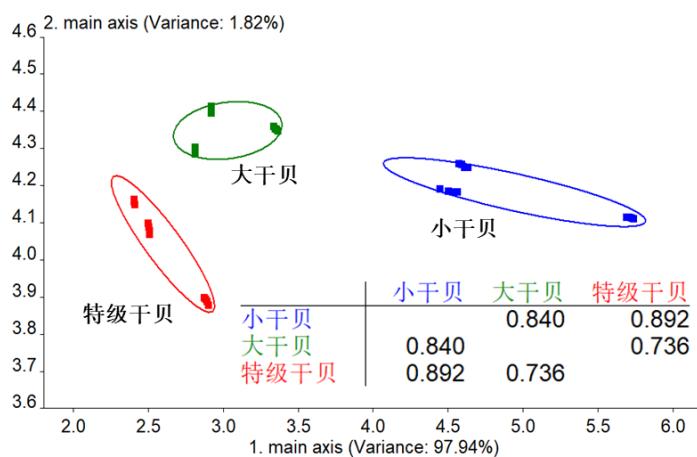


图4 不同品质干贝的主成分分析结果图

根据所建立的主成分分析结果模型,随机挑选3个已知品质的干贝样本以及5个其他货架的干贝样本,采用PEN3电子鼻自带的四种分析方法进行判定^[20]。结果如表2所示,对于已知的小干贝、大干贝、特级干贝3个样本,四种分析方法均给出一致、正确的结果。对于来自其他货架的样本,四种分析方法给出的结果存在差异,这可能与其判定的参数有关;但在几种方法相互印证的情况下,整体上可以反映出未知干贝样本的品质等级。

表2 不同品质干贝的判定结果

样品	判定方法			
	Euklid	Korrelation	Mahalanobis	DFA
小干贝	小干贝	小干贝	小干贝	小干贝
大干贝	大干贝	大干贝	大干贝	大干贝
特级干贝	特级干贝	特级干贝	特级干贝	特级干贝
未知样1	小干贝	小干贝	小干贝	小干贝
未知样2	小干贝	小干贝	大干贝	小干贝
未知样3	大干贝	大干贝	大干贝	大干贝
未知样4	大干贝	大干贝	特级干贝	大干贝
未知样5	特级干贝	特级干贝	大干贝	特级干贝

3、结论

电子鼻具有操作简便、分析快速、结果直观的优势,本文利用PEN3型电子鼻采集干贝、墨鱼干、鱿鱼干、虾米、小鱼干、花蛤干的挥发性物质,雷达图响应图表明不同种类的海产干制品具有特征性的气味成分,分析不同种类海产干制品的气味物质成分差异和特征,由此构建了线性判别模型和聚类分析树图,实现六种海产干制品的分类鉴别。进一步研究了三种不同大小干贝在挥发性风味物质上的特征差异,并构建了品质判别模型用于未知样本的品质鉴定,为海产干制品的风味研究、规格等级、加工生产提供新的思路和方法。通过样本气味成分分析的方式,即可实现海产干制品的种类区分、品质鉴定,有望在海产干制品的品质研究、风味形成、加工指导等方面发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] LU Y Y, TEO J N, LIU S Q. Fermented shellfish condiments: a comprehensive review [J]. Compr Rev Food Sci Saf, 2022, 21(5): 4447-4477.
- [2] CHENG SH SH, SU W T, YUAN L, et al. Recent developments of drying techniques for aquatic products: with emphasis on drying process monitoring with innovative methods [J]. Dry Technol, 2021, 39(11): 1577-1594.
- [3] ZHANG Q, DING Y C H, GU S Q, et al. Identification of changes in volatile compounds in dry-cured fish during storage using HS-GC-IMS [J]. Food Res Int, 2020, 137: 109339.
- [4] QIU X J, CHEN SH J, LIN H. Oxidative stability of dried seafood products during processing and storage: a review [J]. J Aquat Food Prod Tech, 2019, 28(3): 329-340.
- [5] JIA W SH, LIANG G, JIANG ZH J, et al. Advances in electronic nose development for application to agricultural products [J]. Food Anal Method, 2019, 12(10): 2226-2240.
- [6] 张谦益,包李林,熊巍林,等.电子鼻在两种类型浓香菜籽油识别中的应用 [J].中国油脂,2018,43(10): 144-146.
- [7] 任紫烟,程玉豆,关晔晴,等.基于电子鼻检测鸭梨新鲜度及损伤程度 [J].食品安全质量检测学报,2022,13(9): 2770-2777.
- [8] 蒲璐璐,戴怡凤,李豆南,等.电子鼻和气质联用技术分析不同酒龄酱香型白酒挥发性成分 [J].中国酿造,2021,40(7): 171-175.
- [9] 刘洋,贾文坤,马洁,等.电子鼻技术在肉与肉制品检测中的研究进展和应用展望 [J].智慧农业,2021,3(4): 29-41.
- [11] MOHD A, HASHIM N, ABD A, et al. Principles and recent advances in electronic nose for quality inspection of agricultural and food products [J]. Trends Food Sci Tech, 2020, 99: 1-10.
- [12] LI C, AL-DALALI S, WANG ZHP, et al. Investigation of volatile flavor compounds and characterization of aroma-active compounds of water-boiled salted duck using GC-MS-O, GC-IMS, and E-nose [J]. Food Chem, 2022, 386: 132728.
- [13] 徐丹萍.干贝的营养评价与关键风味成分分析 [J].中国食品学报,2016,16(12): 218-226. 2016, 37(4): 98-102.
- [14] LUBES G, GOODARZI M. Analysis of volatile compounds by advanced analytical techniques and multivariate chemometrics [J]. Chem Rev, 2017, 117(9): 6399-6422.
- [15] 吴娜,王锡昌,陶宁萍,等.动物源食品中脂质氧化降解对香气物质形成的作用 [J].中国食品学报,2016,16(7): 209-215.
- [16] 余远江,庞一扬,袁桃静,等.基于电子鼻、HS-GC-IMS 和 HS-SPME-GCMS 分析五种水产原料的风味特征 [J].食品工

业科技, 2021, 42(19): 106-117.

- [17] XU M, WANG J, ZHU L Y. Tea quality evaluation by applying E-nose combined with chemometrics methods [J]. *J Food Sci Tech*, 2021, 58(4): 1549-1561.
- [18] SONG J X, CHEN Q Q, BI J F, et al. GC/MS coupled with MOS e-nose and flash GC e-nose for volatile characterization of Chinese jujubes as affected by different drying methods [J]. *Food Chem*, 2020, 331: 127201.
- [19] 崔明仙, 李妍, 付晴晴, 等. 三种扇贝挥发性风味物质指纹图谱分析 [J]. *海洋与湖沼*, 2022, 53(3): 743-758.
- [20] GRASSI S, BENEDETTI S, MAGNANI L, et al. Seafood freshness: e-nose data for classification purposes [J]. *Food Control*, 2022, 138: 108994.

Flavor Study and Quality Identification of Dried Seafood Products Using Electronic Nose Technology

ZHANG Guiyun

(School of Petroleum & Chemical Engineering, Zhangzhou Institute of Technology; Collaborative Innovation Center of Fine Chemicals in Fujian Province Technology Center, Zhangzhou, Fujian 363000, China)

Abstract: In this study, an electronic nose was employed to collect volatile substances from six types of dried seafood products: scallop, cuttlefish, squid, shrimp, small fish, and clam. The odor components and their characteristics were analyzed using radar response maps. To classify the six dried seafood products, linear discriminant analysis and cluster analysis were utilized. Additionally, the flavor characteristics among different grades of dried scallop were extracted, leading to the development of a recognition pattern for the quality identification of unknown samples. This research offers a novel methodology for flavor analysis, quality assessment, and the processing and production of dried seafood products. It provides valuable insights for flavor research, quality enhancement, and processing guidance in the dried seafood industry.

Key words: electronic nose, dried seafood products, dried scallop, principal component analysis, linear discriminant analysis, cluster analysis

(责任编辑:林伟文 英文审校:连哲彧)