

王储炎,熊国远,贾敬敏,等. 利用电子鼻检测不同香辛料熬制的卤汤[J]. 江苏农业科学,2017,45(10):136-140.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.10.039

利用电子鼻检测不同香辛料熬制的卤汤

王储炎^{1,2},熊国远^{2,3},贾敬敏²,袁士光¹,方义均¹

(1. 合肥学院生物与环境工程系,安徽合肥 230601;
2. 安徽省宿州市符离集刘老二烧鸡有限公司,安徽宿州 234101; 3. 安徽农业大学茶与食品科技学院,安徽合肥 230036)

摘要:采用电子鼻技术对不同香辛料调制的卤汤进行检测,并使用主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)2 种模式进行分析。结果表明:12 种食用香辛料对整体风味影响因素大小次序为山柰>小茴香>丁香>草果>甘草>肉桂>花椒、白芷>豆蔻>砂仁>八角>香叶;主成分分析、线性判别分析 2 种分析模式均可明显区分卤汤中香辛料成分,卤汤整体风味的感觉与香辛料含量并不呈正相关,也并非香辛料添加量越多,人体嗅觉感受越明显。研究结果可为传统肉制品的加工提供借鉴。

关键词:香辛料;电子鼻;卤汤;模式分析

中图分类号: TS264.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)10-0136-04

香辛料是利用植物的种子、花蕾、叶茎、树皮、根块、果实或其提取物制成的一类具有芳香、辛香等典型风味的天然植物性原料统称^[1]。作为天然植物调味剂,香辛料一般具有香、辣、辛、麻、苦、甜等气味,不仅能够赋予食物独特的气味,还能改善食物风味,抑制和矫正肉制品中不良气味,使食品风味更加协调^[2-4]。香辛料在肉制品加工中具有不可替代的作用,传统酱卤肉制品如符离集烧鸡、德州扒鸡、锦州沟帮子熏鸡、河南道口烧鸡、吴山贡鹅、五香猪蹄等,都离不开香辛料的贡献,其调味卤汤的共有做法多数包括选取十多种香辛料,通过粉碎、称取、混合、熬煮等工艺^[5]。

电子鼻又称为气味分析仪,是一种模拟人类嗅觉原理开发出的高科技产品,主要由气敏传感器、信号处理系统和模式识别系统组成。其中,气敏传感器是电子鼻的基础部件,也是其核心部分,它相当于人的嗅觉神经元,单个气敏传感器对气体的响应可用强度表示。当由多个气敏传感器组成传感器阵列同时测量多种成分组成的气味时,就会在多维空间中形成响应模式。在建立数据库的基础上,对每个样品进行数据计算和识别,可得到样品的气味指纹图,从而实现对挥发性气体的分析、检测^[6-9]。目前,电子鼻在食品、农业、医药、环境监测等诸多领域已有研究和应用^[10-11],食品领域主要应用到茶叶^[12-15]、白酒^[16-17]、葡萄酒^[18-20]、烟草的质量鉴别^[21-22]、香精的检测^[23-25]、猪肉新鲜度的识别^[26]等。本研究首次利用电子鼻检测肉制品加工中不同香辛料熬制出的调味卤汤,通过采取主成分分析、线性判别分析 2 种模式来对优化信息进行处理,以期获得不同香辛料配方对卤汤的影响,从而为酱卤肉制品的调味提供合理建议,为其加工工艺的改进提供有效

的理论依据。

1 材料与试剂

1.1 材料

小茴香、肉桂、八角、花椒、草果、豆蔻、砂仁、甘草,购自宿州市李元记调味品公司;香叶、丁香、白芷、山柰,购自合肥周谷堆农贸市场。

1.2 仪器与设备

Inose 电子鼻[包含 SS1(芳香族化合物类)、SS2(氮氧化物、低分子胺类)、SS3(硫化物类)、SS4(有机酸酯、萜类)、SS5(萜类、酯类)、SS6(甾醇类、三萜类)、SS7(脂肪烃含氧衍生物类)、SS8(胺类)、SS9(氢气类)、SS10(呋喃类)、SS11(VOC)、SS12(硫化物)、SS13(乙烯)、SS14(内酯类、吡嗪类)14 个金属传感器],上海瑞盼国际贸易有限公司;TP-300D 型分析天平,上海精密仪器有限公司;FZ-4 型高速粉碎机,温岭市百乐粉碎设备厂;C20-SDHJ07G 型电磁炉,浙江绍兴苏泊尔生活电器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品的制备 结合笔者所在课题组前期的试验结果^[27],选择常用的 12 种香辛料,如小茴香、花椒、草果、肉桂、香叶、白芷、豆蔻、砂仁、八角、丁香、山柰、甘草,通过粉碎、称取、混合、熬煮、冷却、离心等步骤制作卤汤,基础配方见表 1。然后固定 11 种香辛料配方,通过改变某种香辛料的比例来制备样品,各香辛料浓度设 5 个水平(表 2),样品总量为 60 个。

表 1 100 mL 水中香辛料的基础配方

| 名称 | 添加量(g) | 名称 | 添加量(g) | 名称 | 添加量(g) |
|-----|--------|----|--------|----|--------|
| 小茴香 | 0.220 | 香叶 | 0.110 | 山柰 | 0.083 |
| 肉桂 | 0.220 | 草果 | 0.110 | 甘草 | 0.110 |
| 八角 | 0.220 | 白芷 | 0.110 | 砂仁 | 0.110 |
| 花椒 | 0.110 | 丁香 | 0.083 | 豆蔻 | 0.061 |

1.3.2 电子鼻检测条件 样品气体流量 1 L/min,检测时间 180 s,等待进样时间 10 s,清洗时间 120 s,一般清洗 2~3 次,

收稿日期:2016-02-16

基金项目:国家科技支撑计划(编号:2014BAD04B07);科技部富民强县科技专项(编号:1104a0303062)。

作者简介:王储炎(1982—),男,安徽安庆人,博士,副教授,主要从事食品加工方面的教学科研工作。Tel: (0551) 62158457; E-mail: honghuyan@sina.com。

表 2 不同添加水平的单因素香辛料

| 序号 | 名称 | 100 mL 水中不同添加水平对应的添加量(g) | | | | |
|----|-----|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 小茴香 | 0.132 | 0.176 | 0.220 | 0.264 | 0.308 |
| 2 | 肉桂 | 0.132 | 0.176 | 0.220 | 0.264 | 0.308 |
| 3 | 八角 | 0.132 | 0.176 | 0.220 | 0.264 | 0.308 |
| 4 | 花椒 | 0.066 | 0.088 | 0.110 | 0.132 | 0.154 |
| 5 | 香叶 | 0.066 | 0.088 | 0.110 | 0.132 | 0.154 |
| 6 | 草果 | 0.066 | 0.088 | 0.110 | 0.132 | 0.154 |
| 7 | 白芷 | 0.066 | 0.088 | 0.110 | 0.132 | 0.154 |
| 8 | 丁香 | 0.050 | 0.066 | 0.083 | 0.099 | 0.116 |
| 9 | 山柰 | 0.050 | 0.066 | 0.083 | 0.099 | 0.116 |
| 10 | 甘草 | 0.066 | 0.088 | 0.110 | 0.132 | 0.154 |
| 11 | 砂仁 | 0.066 | 0.088 | 0.110 | 0.132 | 0.154 |
| 12 | 豆蔻 | 0.036 | 0.048 | 0.061 | 0.073 | 0.085 |

每个样品平行测定 4 次。

1.4 数据分析

电子鼻数据主要采用的分析方法有主成分分析(principal components analysis, 简称 PCA)法、线性判别分析(linear discriminant analysis, 简称 LDA)法^[28-30]。其中 PCA 分析法散点图上显示主要的二维散点图,显示第 1 主成分 PCA₁、

PCA₂ 的贡献率。贡献率较大,说明主要成分可以较好地反映原来多指标的信息。一般认为贡献率超过 70% 时,此方法即可使用^[20]。LDA 法具有分类效果好、易实现等优点,可与 PCA 法同时采用,达到更好地分析的目的^[31-32]。PCA 法、LDA 法在电子鼻气味检测领域已取得良好效果,因此本试验主要采用这 2 种方法进行数据处理。

1.5 辨别值(DI)

DI 值是判断区分能力优劣的主要指标^[10],一般 DI 值为单样品区域面积占有所有区域总体面积比例的互补值。DI 大于 80%,说明区分效果较明显。

2 结果与分析

2.1 不同香辛料的 PCA 分析结果

虽然 12 种香辛料仅有 1 种因素为变量,但是 PCA 分析法还是能够很好地区分,总体识别指数 DI 值均高于 90%。一般来说,第 1 主成分、第 2 主成分包含了很大的信息量,能够反映样品间的整体信息^[21],因此 PCA 主成分分析能够较好地区分 12 种香辛料中任意 1 种香辛料的变化。

由图 1 可知,小茴香第 1 主成分贡献率达 92.6%,第 1 主

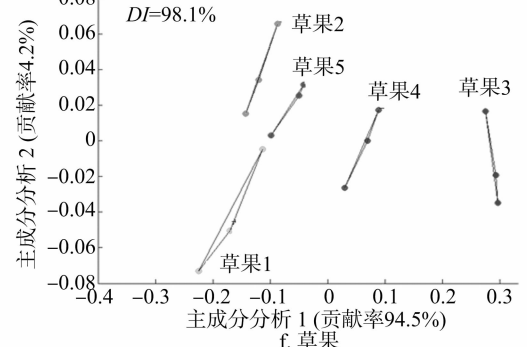
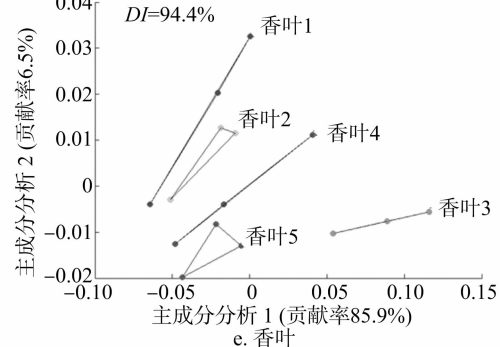
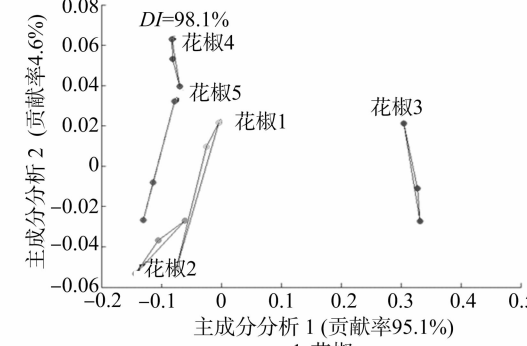
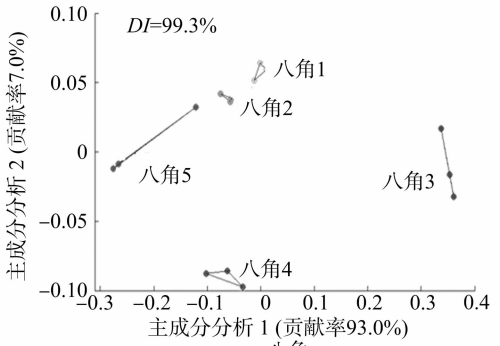
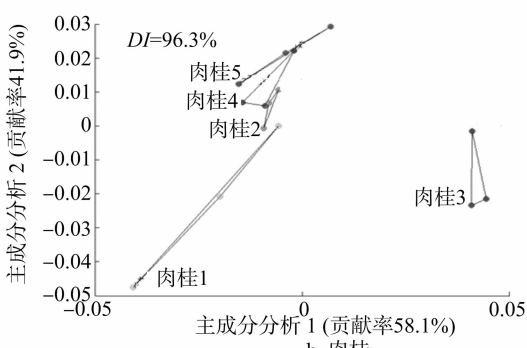
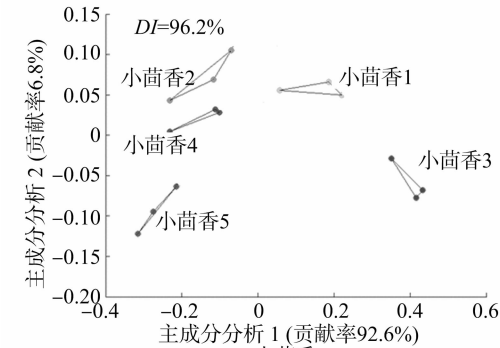


图 1 不同香辛料制成卤汤的 PCA 分析结果

成分、第 2 主成分的总贡献率均达到 99.4%，小茴香样品之间的差别主要是由第 1 主成分决定的^[16]，第 1 主成分主要为芳香族化合物类，这与事实也相符；此外，从香叶、草果、八角、花椒等材料中也可得出类似的结论；而对肉桂进行分析得出，其第 1 主成分、第 2 主成分均对肉桂的风味有一定的影响，这说明芳香族化合物类、氮氧化物、低分子胺类对其风味有一定影响，这是肉桂不同于其他 11 种香辛料风味特征的主要原因。

2.2 不同香辛料的 LDA 分析结果

由图 2 可知，除了肉桂 2 比较接近外，其他组分均分布较远，呈现无规律的变化情况；同时发现，香辛料 *DI* 值均高于

80%，说明 LDA 对各香辛料的区分辨别效果非常明显。所有香辛料均不随添加量呈现比例等值的变化，这可能有 3 个原因：(1) 每种香辛料的风味均有多种物质组成；(2) 不同风味物质浓度不呈现比例累积的趋势，可能会有相乘作用、加强作用，甚至还会有相杀作用；(3) 可能与本研究为不同香辛料组成的混合卤汤这个检测对象有关。而由图 1、图 2 可知，香辛料整体风味的感觉与单个香辛料含量的比例并不呈正相关，也并非香辛料添加量越多，其风味物质越明显，或者说浓度高会对人嗅觉感受有明显的影 响，因此在开发不同香辛料配方过程中，要结合实际情况，通过实践更多地探索。

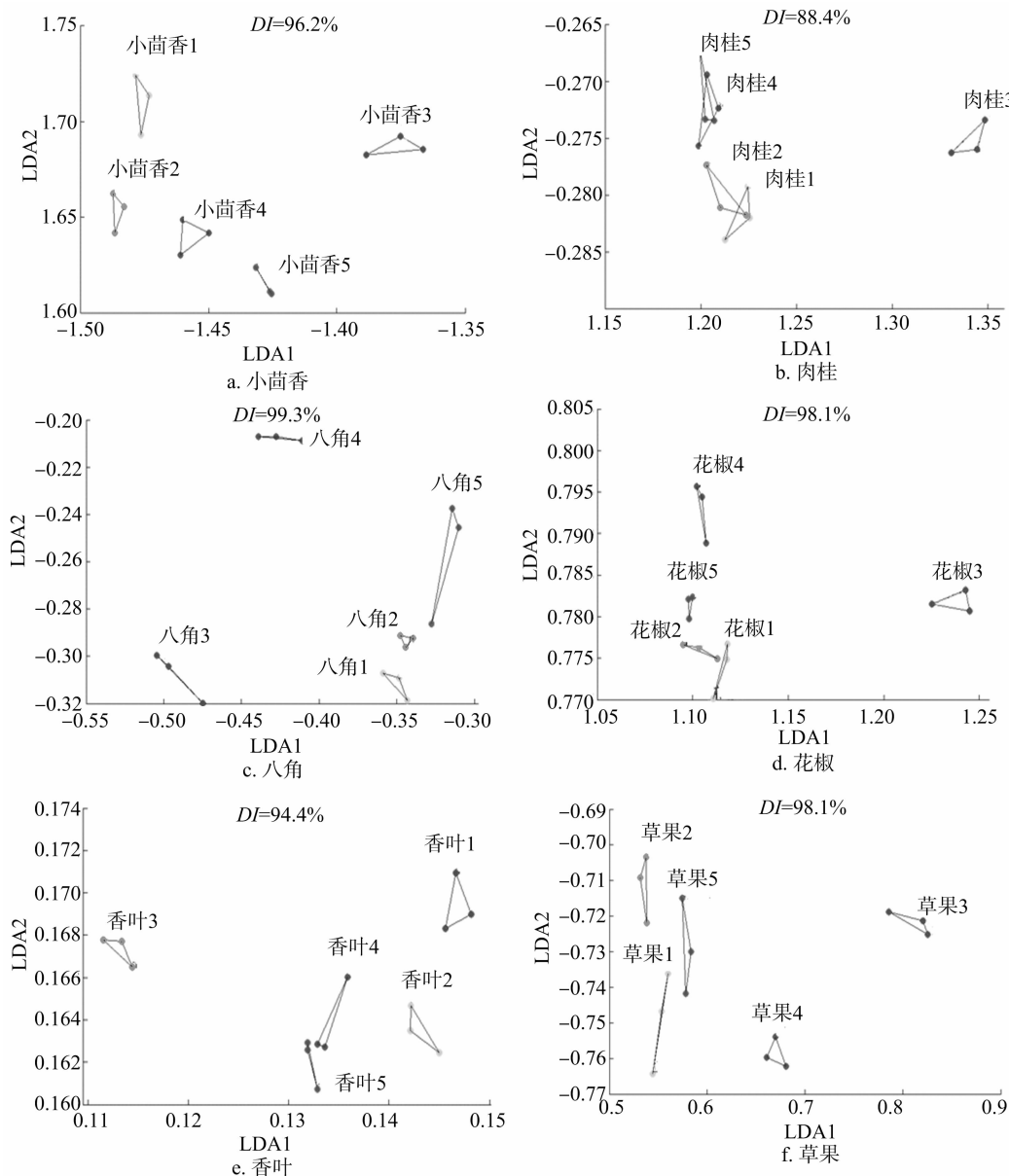


图2 不同香辛料制成卤汤的 LDA 分析结果

2.3 香辛料特征值比较

通过对不同香辛料综合分析，为了更好地比较各种香辛料对汤料的影响，将其换算成风味特征值。由表 3 可知，山柰对风味的影响最大，小茴香、丁香、甘草、肉桂、草果次之，其他

的影响较小。总体比较，所测 12 种香辛料做成的汤料对整体风味特征值的排序为山柰 > 小茴香 > 丁香 > 草果 > 甘草 > 肉桂 > 花椒、白芷 > 豆蔻 > 砂仁 > 八角 > 香叶。从显著性差异比较来看，单种香辛料特征值都很明显，结合图 1、图 2，可以

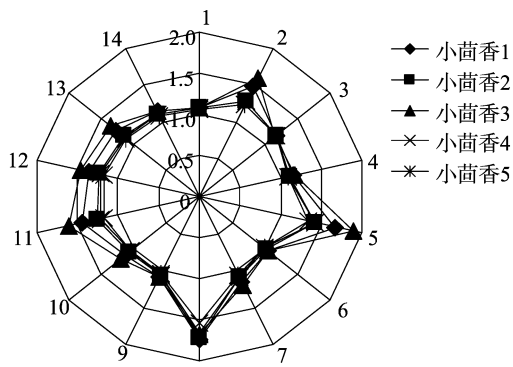
通过主成分 1、2 来进行成功预测,卤汤中某种香辛料的增加或者减少,对卤汤风味的影响可以通过电子鼻来成功地判断是哪种香辛料成分。

表 3 单种香辛料特征值

| 序号 | 名称 | 特征值 | 序号 | 名称 | 特征值 |
|----|-----|-------|----|----|-------|
| 1 | 小茴香 | 17.24 | 7 | 白芷 | 16.69 |
| 2 | 肉桂 | 16.98 | 8 | 丁香 | 17.18 |
| 3 | 八角 | 16.38 | 9 | 山柰 | 18.30 |
| 4 | 花椒 | 16.69 | 10 | 甘草 | 17.00 |
| 5 | 香叶 | 16.20 | 11 | 砂仁 | 16.50 |
| 6 | 草果 | 17.01 | 12 | 豆蔻 | 16.56 |

2.4 雷达图分析

在雷达图分析过程中,发现 12 种香辛料的变化趋势基本一致,以小茴香、豆蔻为例进行解释,详见图 3、图 4。由图 3 可知,5 种不同小茴香浓度样品的电子鼻传感器响应值的大致轮廓相似,说明 5 种样品的整体风味相似,符合试验设计要求;但仍有一些差别,主要表现在雷达图中的 2、5、11、12、13 的传感器信号差别,这是由于小茴香含量不同造成的,表明传感器能够识别小茴香的风味物质。由图 3 还可见,小茴香 3 的图形位于最外圈,总体特征值最大,表明感应器对样品 3 的小茴香成分灵敏度大于其他 4 个样品中小茴香成分添加量,间接表明人类对香辛料整体风味的感受与香辛料含量并不呈正相关,并非香辛料添加量越多,人体嗅觉感受越明显。



1~14表示传感器;径向数据0~2.0表示比率标度,为食品感官评价的序语。图4同

图3 小茴香的雷达图分析结果

由图 4 可知,豆蔻 3 样品的图形位于最外圈,总体特征值明显大于其余 4 种样品,表明电子鼻对豆蔻 3 样品风味更敏感,同时说明该样品中豆蔻的添加量对整体气味、风味影响最明显,高于或低于此添加量,对于产品的气味影响都较小。

3 结论

12 种食用香辛料对整体风味影响因素排序为山柰 > 小茴香 > 丁香 > 草果 > 甘草 > 肉桂 > 花椒、白芷 > 豆蔻 > 砂仁 > 八角 > 香叶,主成分分析(PCA)完全可以识别 12 食用香辛料中任意 1 种香辛料添加量的变化,线性判别分析(LDA)使样品类内距离变小、类间距离变大,使模式在空间中有最佳的分离性。根据对雷达图分析表明,人体对于香辛料整体风味的感觉与香辛料含量并不呈正相关,并非香辛料添加量越多,人体嗅觉感受越明显。

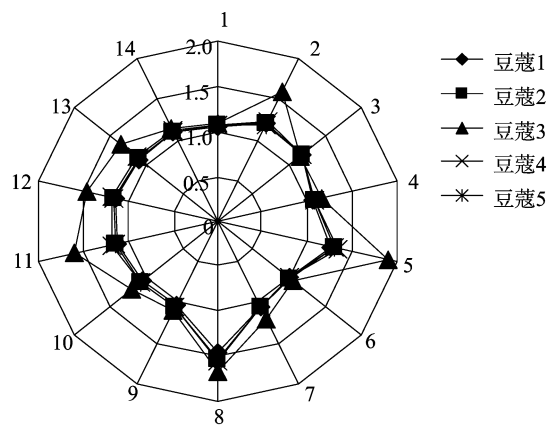


图4 豆蔻的雷达图分析结果

参考文献:

- [1] 彭林,李明泽,任文瑾,等. 香辛料生理功能的研究进展[J]. 食品与发酵工业,2012,38(2):157-162.
- [2] 张恬静,Gu Y,Lu C X. 肉制品中香辛料的应用[J]. 肉类研究,2009,119(8):85-88.
- [3] 杨龙江,戴瑞彤,吴国强. 香辛料及其在肉制品中的应用[J]. 肉类工业,2001(1):8-12.
- [4] 孙明珠,燕玉富. 天然香辛料的种类和功能[J]. 肉类工业,1997(6):39-41.
- [5] 操时树,白琳. 加工肉制品常用的香辛料[J]. 肉类工业,2000(4):11-13.
- [6] 谢安国,王金水,渠琛玲,等. 电子鼻在食品风味分析中的应用研究进展[J]. 农产品加工·学刊,2011(1):71-73,87.
- [7] 王俊,胡桂仙,于勇,等. 电子鼻与电子舌在食品检测中的应用研究进展[J]. 农业工程学报,2004,20(2):292-295.
- [8] 高瑞萍,刘辉. 电子鼻和电子舌在食品分析中的应用[J]. 肉类研究,2010(12):61-67.
- [9] 刘亨利,胡国清. 电子鼻的应用综述[J]. 传感器世界,2007,13(8):6-10.
- [10] 丁玉勇. 基于电子鼻和多种模式识别算法的不同种食用香辛料的鉴别[J]. 食品科学,2013,34(16):274-278.
- [11] 邹慧琴,刘勇,林辉,等. 电子鼻技术及应用研究进展[J]. 传感器世界,2011,17(11):6-11.
- [12] 于慧春,王俊. 电子鼻技术在茶叶品质检测中的应用研究[J]. 传感技术学报,2008,21(5):748-752.
- [13] 陈哲,赵杰文. 基于电子鼻技术的碧螺春茶叶品质等级检测研究[J]. 农机化研究,2012,34(11):133-137.
- [14] 薛大为,杨春兰. 基于电子鼻技术的黄山毛峰茶品质检测方法[J]. 湖北工程学院学报,2014,34(3):64-67.
- [15] 于慧春,王俊,张红梅,等. 龙井茶叶品质的电子鼻检测方法[J]. 农业机械学报,2007,38(7):103-106.
- [16] 高永梅,刘远方,李艳霞,等. 主要香型白酒的电子鼻指纹图谱[J]. 酿酒科技,2008(5):38-40,44.
- [17] 周红标,张宇林,丁友威,等. 自适应概率神经网络及其在白酒电子鼻中的应用[J]. 智能系统学报,2013(2):177-182.
- [18] Cynkar W,Cozzolino D,Damberg B,et al. Feasibility study on the use of a head space mass spectrometry electronic nose (MS e-nose) to monitor red wine spoilage induced by *Brettanomyces* yeast[J]. Sensors and Actuators B-Chemical,2007,124(1):167-171.
- [19] 张树明,杨阳,倪元颖. 近红外光谱和电子鼻技术用于葡萄酒

查 冲,杜亚填,刘磊磊,等. 南方红豆杉枝叶中 10-DABⅢ与紫杉醇 HPLC 检测及检测样的制备[J]. 江苏农业科学,2017,45(10):140-145.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.10.040

南方红豆杉枝叶中 10-DABⅢ与紫杉醇 HPLC 检测及检测样的制备

查 冲,杜亚填,刘磊磊,刘建兰,宋 科

(吉首大学林产化工工程湖南省重点实验室/湖南省植物功能成分利用协同创新中心,湖南张家界 427000)

摘要:采用单因素、多因素正交试验研究南方红豆杉枝叶中 10-脱乙酰基巴卡亭Ⅲ(10-DABⅢ)、紫杉醇的高效液相色谱(HPLC)检测方法 & 检测样制备。结果显示,检测样制备采用 10 倍量甲醇于 40℃ 恒温水浴条件下浸提 3 h,即可使 10-DABⅢ、紫杉醇得率达到峰值,且提取时间不宜超过 3 h,否则会导致检出结果比实际含量偏低。由于采用 10-DABⅢ、紫杉醇混合同时检测,结果发现选择适当的流动相梯度洗脱方案较为关键,较好的洗脱方案会使检测图谱的基线分离较好。

关键词:10-DABⅢ;紫杉醇;南方红豆杉;高效液相色谱(HPLC)检测;检测样

中图分类号:R284.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2017)10-0140-06

南方红豆杉(*Taxus chinensis* var. *mairei*)是红豆杉科(Taxaceae)红豆杉属(*Taxus*)在中国的 1 个变种,是国家一级保护树种。红豆杉植物中的紫杉醇属于二萜类化合物,是目前最有效的抗癌药物,主要用于治疗卵巢癌、乳腺癌,对肺癌、大肠癌、黑色素瘤、头颈部癌、淋巴瘤、脑瘤也有一定的疗效^[1-2]。红豆杉植物生物合成紫杉醇的最重要前体物质 10-脱乙酰基巴卡亭Ⅲ(10-DABⅢ),也是二萜类紫杉烷衍生物,是目前半合成生产紫杉醇或多烯紫杉醇(多烯它赛,

docetaxe)的主要原料,故 10-DABⅢ常与紫杉醇一起被研究^[3]。紫杉醇、10-DABⅢ在红豆杉植物体中含量极低(一般<0.03%),基本不具备商业提取价值,且天然资源非常有限。因此,提高红豆杉枝叶中紫杉醇或 10-DABⅢ的含量,是解决紫杉醇药源问题的途径之一。通过选育,发现在一种欧洲红豆杉枝叶中 10-DABⅢ的含量高达 0.11%,故该红豆杉的枝叶是目前市场上提取生产 10-DABⅢ的主要原料^[4]。但在 21 世纪初,国内为解决紫杉醇药源短缺问题,曾大量种植南方红豆杉,现因其药用成分含量低(紫杉醇含量约≤0.01%)而被闲置^[5]。本研究团队通过研究南方红豆杉根际微生物发现,可通过微生物作用来大幅提高南方红豆杉枝叶中紫杉醇、10-DABⅢ含量^[6-8]。为了能较快捷、精准地开展该研究,本试验对南方红豆杉枝叶中 10-DABⅢ和紫杉醇的分析检测方法进行了较为系统的研究与优化,以为进一步的相关研究提供基础。

收稿日期:2016-09-21

基金项目:湖南省高校产业化项目(编号:2011CY014);湖南省高校科技创新团队支持计划[编号:湘教通(2010)212号]。

作者简介:查 冲(1992—),女,陕西西安人,硕士研究生,主要研究方向为林产资源工程。E-mail:15174459945@163.com。

通信作者:杜亚填,博士,副教授,主要研究方向为植物细胞培养工程。E-mail:duyatian6688@163.com。

发酵过程中酒精度的定量分析[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(11):2997-3001.

[20]薛 婷,岳 进,邓 云,等. 不同烘烤度橡木片陈酿葡萄酒的电子鼻快速区分[J]. 上海交通大学学报(农业科学版),2014,32(3):45-50.

[21]田耀伟,杨雷玉,朱先约,等. 电子鼻在卷烟真伪鉴别中的应用[J]. 食品工业科技,2011(4):376-378,382.

[22]李敏健,沈光林,伍锦鸣,等. 电子鼻技术在卷烟内在品质分析中的应用[J]. 烟草科技,2009(1):9-13,21.

[23]陈晓明,马明辉,李景明,等. 电子鼻在天然苹果香精检测中的应用[J]. 食品科学,2007,28(3):261-265.

[24]李 宁,郑福平,李 强,等. 电子鼻对牛奶、奶油、奶味香精检测参数的研究[J]. 食品科学,2009,30(18):335-339.

[25]田怀香,孙宗宇. 电子鼻在金华火腿香精识别中的应用[J]. 中国调味品,2008,33(11):61-64.

[26]孙钟雷. 电子鼻技术在猪肉新鲜度识别中的应用[J]. 肉类研

究,2008,2(2):50-53.

[27]王储炎,杨 松,陈 亮,等. 几种香辛料对麻辣鸡感官品质的影响[J]. 现代农业科技,2015(14):288-290.

[28]胡桂仙,王 俊,海 铮,等. 不同储藏时间柑橘电子鼻检测研究[J]. 浙江农业学报,2006,18(6):458-461.

[29]Buratti S, Benedetti S, Scampicchio M, et al. Characterization and classification of Italian Barbera wines by using an electronic nose and an amperometric electronic tongue[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 525(1):133-139.

[30]García M, Alexandre M, Gutiérrez J, et al. Electronic nose for wine discrimination[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, 113(2):911-916.

[31]李 照,邢黎明,云战友,等. 电子鼻测定牛奶中掺入外来脂肪[J]. 乳液科学与技术,2008,31(1):39-41.

[32]王 鑫,贾洪锋,邓 红,等. 电子鼻在芝麻油及芝麻油香精识别中的应用[J]. 中国调味品,2012,37(5):39-43.