电子鼻对山羊奶中致膻游离脂肪酸的识别研究

贾茹，刘占东，马利杰，杨春杰，丁武
(西北农林科技大学 食品科学与工程学院，陕西 杨凌 712100)

摘　要：研究了电子鼻对山羊奶中与膻味有关的游离己酸、辛酸和癸酸的响应差异，为建立电子鼻客观评价山羊奶膻味强度方法提供理论依据。用电子鼻检测不同游离己酸、辛酸和癸酸质量浓度的山羊奶，采用主成分(PCA)、线性判别(LDA)及偏最小二乘回归(PLS)分析电子鼻响应值。结果表明：PCA及LDA都能够区分出不同游离己酸、辛酸和癸酸质量浓度的山羊奶，且LDA 区分效果优于PCA；PLS分析的决定系数分别为83.09%，88.92%，61.68%，表明电子鼻响应值与游离己酸、辛酸、癸酸有一定的线性关系。说明应用电子鼻技术评价山羊奶膻味强度具有一定的可行性。

关键词：致膻游离脂肪酸；山羊奶膻味；电子鼻
中图分类号：TP212.31,TS252.7　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1001-2230(2015)03-0018-04

Recognition of electronic nose for the free fatty acids responsible for goat odour in the goats′ milk

JIA Ru , LIU Zhan-dong , MA Li-jie ,YANG Chun-jie , DING Wu
(College of Food Science & Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: The recognition of electronic nose for free hexanoic acid, octanoic acid and decanoic acid related with the goat odour in goats′ milk was studied, in order to provide theoretical basis for the establishment of the objective evaluation of electronic nose to goats′ milk odour intensity method. Electronic nose was used to detect different free hexanoic acid, octanoic acid and decanoic acid content of goats′ milk, then principal component(PCA), linear discriminant analysis(LDA) and partial least squares regression(PLS) was used to analyze the responses of electronic nose. The results showed that PCA and LDA are able to distinguish different free hexanoic acid, octanoic acid and decanoic acid content of goats′ milk, and LDA is superior to that of PCA; the correlation coefficient of PLS analysis are 83.09%, 88.92% and 61.68% , which shows that the electronic nose responses and free hexanoic acid, octanoic acid and decanoic acid have a certain linear relationship. All of these showed that Electronic nose technology has certain feasibility in evaluating the intensity of goat odour.

Key words: free fatty acid responsible for goat odour; goats′ milk odour; electronic nose

0　引　言

山羊奶风味独特，且不含过敏原，含有200多种活性物质和营养物质[1-3]。多数研究证实山羊奶的膻味与游离短、中链的直(或支)链脂肪酸密切相关，特别是6-10个碳原子的游离脂肪酸是造成膻味的最重要因素[4-6]。这些脂肪酸在羊奶中浓度很低，但其气味阈值很低，因此对膻味的影响很明显[7-8]。

食品中嗅感类风味物质的众多特性使得感官评价或仪器分析方法难以客观评价食品风味[9-12]，特别是山羊奶膻味。同时，我国山羊奶加工业不断壮大[13]，市场上山羊奶制品的除膻程度也不同[14]，众厂家纷纷宣称其产品无膻味来争取市场。此现象也表明，研究一种客观评价山羊奶制品膻味强度的方法具有一定的实用性和重要性。

与此同时，电子鼻作为一种嗅觉传感技术，在食品品质检测、质量安全评价等的应用中显示出了独特优点[15-19]。因此，电子鼻有望在山羊奶膻味强度方面发挥作用。本研究以加入不同游离己酸、辛酸和癸酸质量浓度的羊奶粉为研究对象，用电子鼻检测该羊奶样品的挥发性成分，进而利用PCA和LDA进行定性分析，并利用PLS进行定量分析。

收稿日期：2014-09-15
基金项目：陕西省社发攻关项目(2013k13-04-10)。
作者简介：贾茹(1991-)，女，硕士研究生，研究方向为畜产品加工和食品安全。
通讯作者：丁武

1　实　验

1.1　材料与仪器

市售“美羚”牌全脂纯羊奶粉，PEN3电子鼻，配有FID检测器及自动进样器的GC-2014C气相色谱仪，超声波清洗机。

1.2　方法

1.2.1　山羊奶的制备

将纯净水与全脂羊奶粉按6∶1(质量比)搅拌混合，超声10 min混匀。混匀羊奶加入防腐剂溴硝醇标准液至其质量浓度为400 mg/L，制得原羊奶备用。

表1　复配羊奶测定的常规指标

项目	检验方法
脂肪	GB 5413.3-2010婴幼儿食品和乳品中脂肪的测定
非脂乳固体	GB 5413.39-2010乳和乳制品中非脂乳固体的测定
酸度	GB 5413.34-2010乳和乳制品酸度的测定
pH值	—

将每个实验组的原羊奶平分为五份。将游离己酸、辛酸的乙二醇标准溶液和癸酸的标准溶液(由于癸酸难溶于水,所以溶剂为乙二醇:奶粉奶混合溶液(4:1,质量比))按体积由小到大分别依次加入每份原羊奶,加入量以嗅觉能区分出气味强度差异为准。然后加入相应的乙二醇使得每组乙二醇加入量一致。由此制得游离己酸、辛酸和癸酸含量和气味强度均有差异的山羊奶样品。

1.2.2　山羊奶中不同游离脂肪酸等质量浓度的检测

利用电子鼻检测山羊奶中不同游离己酸、辛酸和癸酸的质量浓度。取10 mL的山羊奶于50 mL的电子鼻样品瓶密封,于25 ℃下平衡30 min,然后进行测量。

电子鼻试验参数设置:样品准备时间5 s,检测时间60 s,测量计数1 s,自动调零时间10 s,清洗时间240 s,内部流量400 mL/min,进样流量400 mL/min。

1.2.3　样品中游离己酸、辛酸、癸酸的测定

采用多级溶剂萃取-气相色谱法检测样品中游离脂肪酸。样品通过氯仿-甲醇溶液、Na_2CO_3溶液及调酸后的氯仿-甲醇溶液萃取分离出游离脂肪酸,三氟化硼甲醇甲酯化后用气相色谱仪测定样品中的游离脂肪酸质量分数[20]。

1.3　数据分析

对电子鼻数据进行主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)及偏最小二乘回归(PLS)分析。PCA和LDA采用SPSS20.0处理,PLS采用Minitab15.0处理。

2　结果与分析

2.1　理化指标

奶样常规理化指标:pH值为6.43±0.00;酸度(14.5±0.4)°T;脂肪为3.95%±0.11%;非脂乳固体为9.69%±0.14%。

国标中羊奶粉理化指标要求:脂肪≥3.1%;非脂乳固体≥8.1;酸度7~14 °T。

原羊奶中游离己酸、辛酸、癸酸质量浓度:己酸为1.30 mg/L;辛酸为1.19 mg/L;癸酸为3.85 mg/L。

实验所用奶样中游离己酸、辛酸、癸酸质量浓度如表2所示。原羊奶样品的游离脂肪酸质量分数如图1所示。

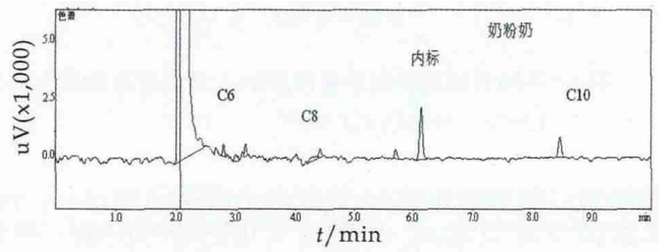


图1 原羊奶样品气相色谱

表2　配制的奶样中游离己酸、辛酸、癸酸质量浓度　mg/L

己酸组	己酸	辛酸组	辛酸	癸酸组	癸酸
己酸1	1.30	辛酸1	1.19	癸酸1	3.85
己酸2	10.44	辛酸2	19.31	癸酸2	22.59
己酸3	19.58	辛酸3	55.55	癸酸3	41.33
己酸4	47.00	辛酸4	91.78	癸酸4	60.07
己酸5	92.71	辛酸5	146.14	癸酸5	97.55

2.2　特征值选取

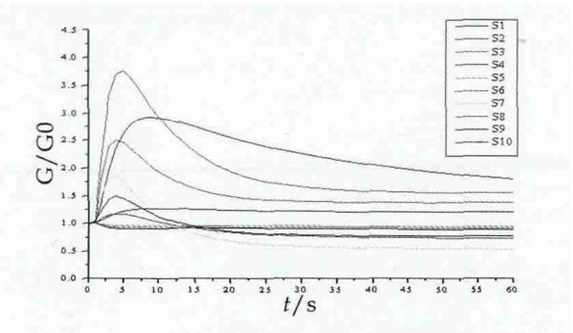


图2　电子鼻对奶样响应

对样品进行电子鼻检测,最终获得了电子鼻对各样品的响应图,以一样品为例,如图2所示。图2中,每条曲线代表各传感器对该样品挥发成分的响应强度(G/G0)随时间变化而变化,响应强度的高低反映了传感器对所测样品的挥发成分的灵敏度大小。进样后,电子鼻10个传感器的响应值逐渐偏离基线,然后趋于平稳并在55s后多数传感器达到稳定状态,故选取55~59 s内的平均响应值作为特征值进行分析。

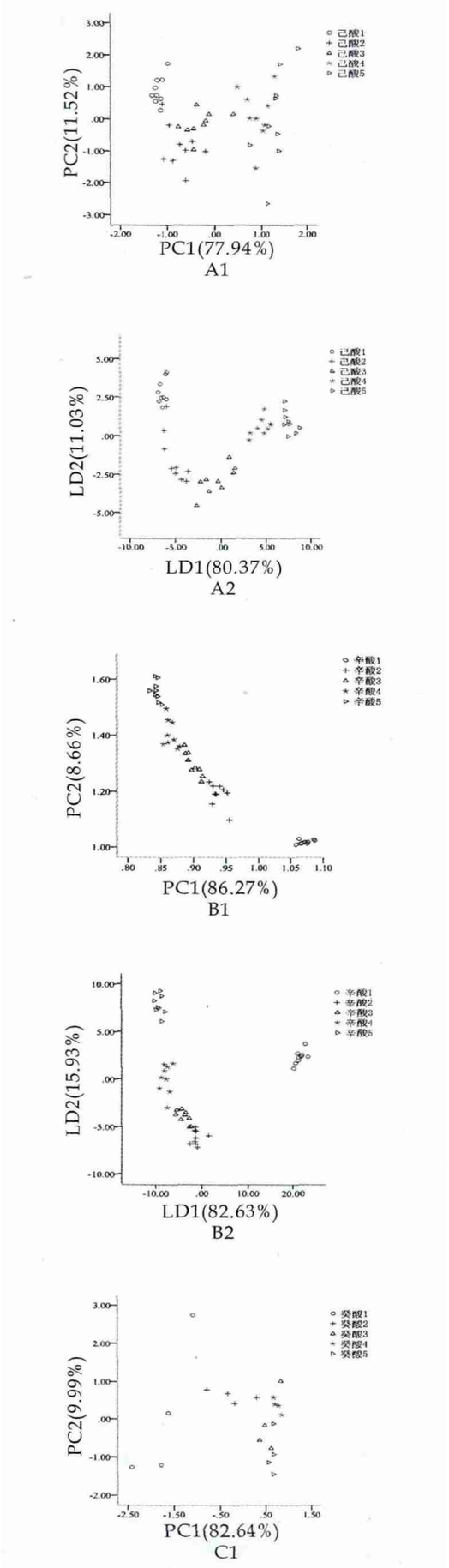
2.3　不同游离己酸、辛酸及癸酸质量浓度山羊奶样品的定性识别

在己酸组样品中,PCA图(图3 A1)显示每个梯度组内分布较为集中,但不同梯度组边缘重叠严重;在LDA图(图3 A2)中每个梯度组内分布集中,不同梯度组间边缘略有重叠。在辛酸组样品中,PCA图表明(图3 B1)最低游离己酸含量样品组和其它样品组明显分开,其它样品组组内分布集中,组间边缘部分重叠,在LDA图中(图3 B2),最高、最低游离辛酸质量浓度样品组以及其他组三者之间明显区分,三个中间游离辛酸含量样品组边缘略有重复。癸酸组样品的区分效果与己酸组样品相似。

综上所述,三组山羊奶样品组的LDA区分效果都优于相应样品的PCA区分效果;电子鼻结合PCA、LDA分析区分三种不同浓度游离己酸、辛酸、癸酸的羊奶样品时,虽然部分中间质量浓度样品组之间有重叠,但最低、最高质量浓度样品组之间均能得到清晰的区分,由此可知,电子鼻对山羊奶中游离己酸、辛酸、癸酸不仅具有选择性响应,并且能够识别这三种游离脂肪酸一定的质量浓度差异。

2.4　不同游离己酸、辛酸及癸酸质量浓度山羊奶样品的定量识别

利用偏最小二乘法(PLS)分别对电子鼻响应与游离己酸、辛酸、癸酸质量浓度进行回归分析。其中,y_1



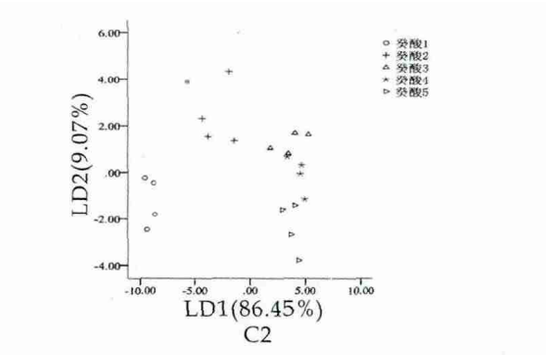


图3　不同游离脂肪酸质量分数的山羊奶样品的PCA和LDA分析

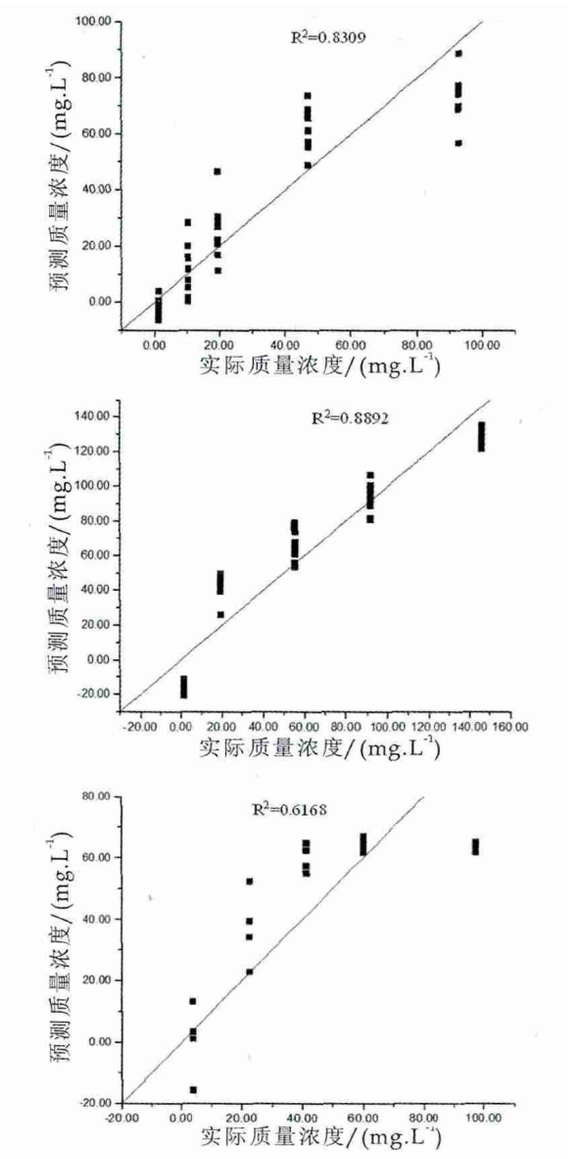


图4　不同游离脂肪酸质量浓度的山羊奶样品的回归分析（A:C6:0;B:C8:0;C:C10:0）

为游离己酸质量浓度；y_2为游离辛酸质量浓度；y_3为游离癸酸质量浓度；x_1~x_{10}为10个传感器响应值。得到的结果如图4所示。

$y1=-108.476661-67.570426x1+49.370497x2-79.400815x3+161.153154x4-215.891487x5+19.141917x6+34.241433x7+30.898436x8+43.638295x9+85.289161x10$

$y2=-204.553007-63.378268x1+30.955226x2-75.438182x3+221.789123x4-218.053754x5+14.009551x6+39.033230x7+21.511087x8+107.400390x9+67.320549x10$

$y3=111.913970-48.700450x1+0.815927x2-54.072566x3+7.767672x4-55.958410x5+3.375638x6+0.283256x7+4.365050x8+36.766711x9-90.495530x10$

由此可得：电子鼻响应值与游离己酸、辛酸的回归的拟合度较高，故游离己酸、辛酸的质量浓度与电子鼻传感器信号之间具有良好的线性关系；电子鼻响应值与游离癸酸质量浓度回归拟合效果比较差；有可能是样本量少或实验误差大引起的。

3 结 论

（1）电子鼻对不同游离己酸、辛酸、癸酸质量浓度的山羊奶响应值有差异。

（2）电子鼻技术能够区分不同游离己酸、辛酸、癸酸质量浓度的山羊奶。由于山羊奶游离己酸、辛酸、癸酸质量浓度与膻味强度有关，因此推测电子鼻技术在评价山羊奶膻味强度方面有一定可行性。

（3）回归分析显示，电子鼻响应值与游离己酸、辛酸、癸酸呈现一定的线性关系。

（4）单一添加不同质量浓度的游离己酸、辛酸、癸酸难以完整模拟山羊奶的膻味，三种游离脂肪酸只能提供类似膻味的气味。

参 考 文 献：

[1] 曹斌云,罗军,姚军虎,渊锡藩. 山羊奶的营养价值与特点[J]. 畜牧兽医杂志,2007,26(1): 49-50.

[2] 曹斌云. 中国奶山羊产业发展战略研究[J]. 中国羊业进展,2010: 20~34.

[3] 陈建明,冯建忠,张居农. 山羊奶营养及加工工艺特性[J]. 中国奶牛,2009,(4): 42-45.

[4] 郭明若, 骆承库. 山羊奶的风味[J].中国乳品工业,1990,18(2) : 91-94.

[5] 焦凌梅,袁唯. 改善山羊乳风味的方法研究[J]. 中国乳业, 2006(6): 56-58.

[6] SALLES C, SOMMERER N, SEPTIER C, et al. Goat cheese flavor: sensory evaluation of branched-chain fatty acids and small peptides[J]. J. Food Sci., 2002,67(2): 835-841.

[7] MADRUGA M S, ARRUDA S G B, NARAIN N, et al. Castration and slaughter age effects on panel assessment and aroma compounds of the "mestico" goat meat[J]. Meat Science, 2000,56(2): 117-125.

[8] WONG E, NIXON L N, JOHNSON C B. Volatile medium chain fatty acids and mutton flavor[J]. J. Agric Food Chem., 1975, 23(3): 495~498.

[9] 丁艳芳, 谢海燕, 王晓曦, 等. 食品风味检测技术发展概况[J]. 现代面粉工业,2013,(1):22-26.

[10] QIN Z, PANG X, CHEN D, et al. Evaluation of Chinese tea by the electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry: Correlation with sensory properties and classification according to grade level [J]. Food Research International, 2013,53(2): 864-874.

[11] RUSSO M, DI SANZO R, CEFALY V, et al. Non-destructive flavour evaluation of red onion (Allium cepa L.) Ecotypes: An electronic-nose-based approach[J]. Food Chem., 2013, 141(2): 896-899.

[12] TIAN X, WANG J, CUI S. Analysis of pork adulteration in minced mutton using electronic nose of metal oxide sensors[J]. Journal of Food Engineering, 2013,119(4): 744-749.

[13] 陈伟. 我国羊奶产业发展存在的问题[J]. 中国乳业, 2009,(12): 46-47.

[14] 娄新曼,李 钰,史永翠,王存芳. 羊乳及其制品的脱膻技术与市场现状[J]. 乳业科学与技术,2014,37(3),23-26.

[15] 贾宗艳,任发政,郑丽敏. 电子鼻技术及在乳制品中的应用研究进展[J]. 中国乳品工业,2006,34(4) ,35-38.

[16] 郭奇慧, 白雪, 胡新宇, 刘卫星. 应用电子鼻区分不同成熟期的契达干酪[J]. 中国乳品工业,2008,36(4):31-32 .

[17] 刘志东,郭本恒,王荫愉. 电子鼻在乳品工业中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2007,33(2):102-107.

[18] 张虹艳,丁武. 电子鼻对不同温度下生鲜羊奶贮藏时间的判定[J]. 食品科学, 2011, 32(16):257-260.

[19] 兰会会,胡志和. 电子鼻技术在乳品生产与质量控制中的应用[J]. 食品科学,2010,31(17):467-472.

[20] 杨春杰,丁武,马利杰. 多级溶剂萃取_气相色谱测定羊奶中致膻游离脂肪酸[J]. 食品工业科技,2014(网络预发表).

（上接第 17 页）

[3] 刘福岭,戴行钧,食品物理与化学分析方法[M].北京:北京科技出版社,1987:34-38.

[4] GB/T5530-1998,动植物油脂酸价和酸度测定[S].

[5] YUN J J,KIELY L J,BARBAND D M.Mozzarella cheese:Impact of Cooking temperature on chemical composition,protelysis and functional propreties[J].J. Dairy Sci.,19932,76(12):3663-3673.

[6] 李宁,几种蛋白质测定方法的比较[J].陕西农业大学学报,2006:132-134.

[7] GB5413.3-2010,婴幼儿食品和乳品中脂肪的测定,第一法[S].

[8] KINDSTEDT P S. Effect of concentration and freezing on Mozzarella cheese Texture[J].J Dairy Sci.,1883,66:202-214.

[9] 王知非,吕加平,张立宇,等.工艺条件对Camembert干酪品质及得率影响的研究[J].中国乳品业工业,2009,223(6)20-21.

[10] 薛璐,伍慧方,胡志和.江米酒脂肪酶对米酒奶脂肪水解刚味的影响[N].食品科学杂志,2010,31(19):71-73.

[11] 汪建明,郭林海,孙囝,张媛媛.雅致放射毛霉在干酪中的应用[J].中国食品与发酵工业,2008(11):157-158.

[12] 胡文效,姜兴涛.乳类食品香成分及其成因[J].山东食品发酵,1998,123(4):32-35.

[13] 李永青.Tilsit干酪工艺优化及其挥发性风味物质的研究[D].天津科技大学,2009.(3):17-18.

[14] 郭媛,张晓莹,孙文峰,等.不同干酪质构及其影响因素的研究[J].中国奶牛,2009(10):49-50.

[15] 汪建明,郭林海,孙囝,等.雅致放射毛霉在干酪中的应用[J].中国食品与发酵工业,2008(34):156-157.

[16] GB/T 21375—2008《干酪(奶酪)》[S].

[17] 郭本恒,张少辉.软质干酪检验方法[S].中华人民共和国农业行业标 准,2002.

[18] GB 5420—2010《干酪》[S].