DOI: 10.11758/yykxjz.20150423 http://www.yykxjz.cn/

基于电子鼻技术的鱼露与鱼酿酱油的品质分析*

赵 玲 刘 淇① 曹 荣

(中国水产科学研究院黄海水产研究所 青岛 266071)

摘要 通过电子鼻获取鱼露、鱼酿酱油和生抽的气味信息，进行主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)和负荷加载分析(Loadings)，并结合氨基酸态氮、盐分、全氮和游离氨基酸含量，对比分析 3 种调味品的品质。结果显示，3 种调味品中游离氨基酸种类丰富，鱼露中苏氨酸、甘氨酸、丙氨酸、甲硫氨酸、赖氨酸的含量明显高于鱼酿酱油和生抽；生抽和鱼酿酱油中鲜味氨基酸的含量明显高于鱼露，但生抽中必需氨基酸的含量远低于鱼酿酱油和鱼露；3 种调味品挥发性成分复杂，电子鼻 10 个金属传感器能很好地区分 3 种调味品的挥发性气味，W5S、W1S、W2S 号传感器比其他 7 个传感器有更高的响应值，其中 W2S 号传感器的响应值变化最显著。这说明电子鼻能较好地区分鱼露、鱼酿酱油和生抽，虽然 3 种调味品中第 1、2 主成分相同，但醇类、氮氧化合物类物质对第 1、2 主成分的贡献率不同。

关键词 电子鼻；鱼露；鱼酿酱油；生抽；品质

中图分类号 S985 **文献标识码** A **文章编号** 2095-9869(2015)04-0150-05

鱼露，又称鱼酱油，是新鲜低值鱼与盐混合发酵形成的气味浓郁的调味品，含有 17 种氨基酸，其中 8 种是人体所必需的。鱼酿酱油是近年来新开发的一种以新鲜低值鱼与大豆混合加盐发酵而成的调味品，营养丰富，鲜味独特。电子鼻技术是利用气体传感器阵列的响应曲线来识别样品的挥发性气味，具有快速、操作简单、灵敏度高、重现性好等优点。近年来，电子鼻技术发展迅速，在水产品的新鲜度评价(佟懿等, 2010; 赵梦醒等，2011、2013)、果蔬品种区分(邹小波等, 2007)、肉品检测、酒类鉴别(Chmielew *et al*, 2007)、茶叶审评(Dutta *et al*, 2003)、香精识别(陈晓明等, 2007)、谷物霉变检测(Magan *et al*, 2000; 邹小波等, 2004)、饮料识别(Farnworth *et al*, 2007)、乳制品检测(Brudzew *et al*, 2004)等食品领域得到了广泛应用。

江津津等(2011)采用电子鼻分析了 7 种鱼露的挥发性气味，表明电子鼻能很好地区分各样品的气味差别。目前，国内外未见关于使用电子鼻分析鱼露和鱼酿酱油品质的研究报道。本研究以鱼露、鱼酿酱油为实验对象，对比生抽，运用电子鼻进行气味分析，结合氨基酸态氮、盐分、全氮等指标，综合分析 3 种调味品的品质，为水产调味品的开发应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 *实验样品* 鱼露、鱼酿酱油由山东威海浦源食品有限公司提供，生产日期为 2014 年 4 月；海天金标生抽购于山东青岛大润发超市，生产日期为 2014 年 6 月。

1.1.2 *仪器设备* PEN3 便携式电子鼻(德国 Airsense 公司)，全自动氨基酸分析仪(日本 Hitachi 公司)。

1.2 方法

1.2.1 *氨基酸态氮的测定* 按照 GB/T 5009.39-2003《酱油卫生标准的分析方法》分别测定鱼露、鱼酿酱油和生抽中氨基酸态氮的含量，结果以每 100 ml 样品中所含氮的克数表示。

1.2.2 *全氮的测定* 按照 GB 5009.5-2010《食品中蛋白质的测定方法》分别测定鱼露、鱼酿酱油和生抽中全

* 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(20603022011005)资助。赵 玲，E-mail: zhaoling@ysfri.ac.cn

① 通讯作者: 刘 淇，研究员，E-mail: liuqi@ysfri.ac.cn

收稿日期: 2014-09-01, 收修改稿日期: 2014-11-21

氮的量，结果以每 100 ml 样品中所含氮的克数表示。

1.2.3 盐分的测定　　按照 GB/T 5009.39-2003《酱油卫生标准的分析方法》分别测定鱼露、鱼酿酱油和生抽中盐分含量。

1.2.4 游离氨基酸的测定　　利用全自动氨基酸分析仪测定鱼露、鱼酿酱油和生抽中的游离氨基酸组成。

1.2.5 电子鼻分析　　依次分别量取适量的鱼露、鱼酿酱油和生抽，稀释到 5 ml，置于 20 ml 顶空瓶中，加盖密封，依次用电子鼻进行检测(赵梦醒等, 2011)。采用 Winmuster 软件进行数据的采集与处理，分析方法包括主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)和负荷加载分析(Loadings)。

2　结果

2.1　鱼露、鱼酿酱油与生抽中氨基酸态氮、全氮及盐分含量的测定

鱼露、鱼酿酱油与生抽中氨基酸态氮、全氮及盐分含量见表 1。根据标准 SB/T 10324-1999 鱼露、Q/WPY0004S 鱼酿酱油和 GB86186-2000 高盐稀态发酵酱油中的规定，本研究所用鱼露和生抽的质量等级均为一级，鱼酿酱油的质量等级为特级。

表 1　氨基酸态氮、全氮及盐分含量

Tab.1　Contents of amino acid nitrogen,total nitrogen and salinity

项目 Items	鱼露 Fish sauce	鱼酿酱油 Fish soy sauce	生抽 Light soy sauce
氨基酸态氮 Amino acid nitrogen (g/100 ml)	0.994±0.018	0.896±0.016	1.323±0.023
全氮 Total nitrogen (g/100 ml)	1.600±0.017	1.620±0.021	1.710±0.025
盐分 Salinity	27.22±0.21	14.35±0.12	16.27±0.16

2.2　游离氨基酸的测定

由表 2 可知，3 种调味品中氨基酸种类丰富，均含有多种必需氨基酸，鱼露中 Thr、Gly、Ala、Met、Lys 的含量明显高于鱼酿酱油和生抽，但生抽中必需氨基酸的含量远低于鱼酿酱油和鱼露。生抽和鱼酿酱油中鲜味氨基酸的比例明显高于鱼露，这是由于商品生抽和鱼酿酱油中添加了谷氨酸钠等，而鱼露中没有添加谷氨酸钠等物质；鱼露中苦味和甜味氨基酸比例高于生抽和鱼酿酱油。氨基酸作为调味品主要的呈味成分，其组成和含量对其风味有着重要的影响。

表 2　游离氨基酸组成(g/100 g)

Tab.2　The composition of free amino acids (g/100 g)

氨基酸 Amino acids	鱼露 Fish sauce	鱼酿酱油 Fish soy sauce	生抽 Light soy sauce
Asp	0.572	0.574	0.506
Thr	0.276	0.188	0.194
Ser	0.234	0.200	0.229
Glu	1.103	1.851	4.632
Gly	0.332	0.273	0.225
Ala	0.425	0.351	0.234
Cys	0.089	0.126	0.076
Val	0.323	0.304	0.280
Met	0.124	0.048	0.053
Ile	0.274	0.270	0.269
Leu	0.468	0.424	0.385
Tyr	0.051	0.073	0.094
Phe	0.202	0.170	0.188
Lys	0.520	0.356	0.257
His	0.057	0.104	0.104
Arg	0.073	0.073	0.206
Pro	0.237	0.252	0.196
鲜味氨基酸比例 Flavor amino acid proportion(%)	31.78	43.01	40.77
苦味氨基酸比例 Bitter amino acid proportion(%)	18.88	16.62	11.52
甜味氨基酸比例 Sweet amino acid proportion(%)	28.54	22.42	13.27
必需氨基酸比例(未包含色氨酸) Essential amino acid proportion (excluding tryptophan(%)	41.50	31.22	20.01
总计 Total	5.270	5.638	8.126

2.3　鱼露、鱼酿酱油与生抽的电子鼻分析

2.3.1 电子鼻对鱼露、鱼酿酱油与生抽挥发性气味的响应值　　鱼露、鱼酿酱油与生抽的传感器响应值见图 1。电子鼻的 10 个传感器电导率比值 G/G_0 (G_0/G) 随时间的变化而变化。图 1 中每一条曲线代表 1 个传感器，曲线表示挥发性成分通过传感器通道时，响应值随时间变化的情况。进样初期响应值较低，随着挥发性成分在传感器表面富集，响应值不断增大，最后趋于平缓，达到稳定状态。因此，选取 52–59 s 的数据进行分析。W5S、W1S、W2S 号传感器比其他 7 个传感器有更高的响应值，且 W2S 号传感器的响应值变化最显著。

2.3.2 主成分分析(PCA)法分析鱼露、鱼酿酱油与生抽的电子鼻响应值　　主成分分析是将多个指标转化为较少的几个综合指标的一种统计方法(赵梦醒等,

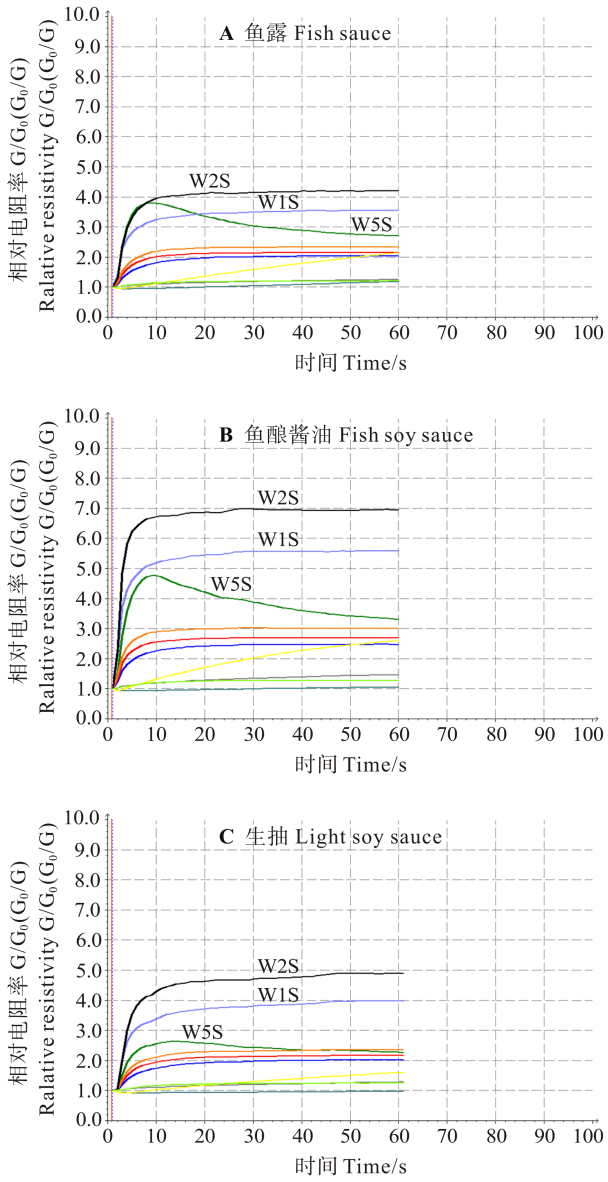


图 1 电子鼻传感器对鱼露、鱼酿酱油与生抽的响应曲线

Fig.1 Response curves of the electronic nose to fish sauce, fish soy sauce and light soy sauce

2013)。如图 2 所示，第 1 主成分和第 2 主成分的贡献率分别为 99.249%、0.728%，总贡献率为 99.977%。这两个主成分几乎可以包含样品的所有信息，可以用来表示鱼露、鱼酿酱油与生抽的整体信息。从图 2 中可以看出，三者没有重叠区域，区分度较好，表明 3 种调味品的气味有明显差异。

2.3.3 线性判别法(LDA)分析鱼露、鱼酿酱油与生抽的电子鼻响应值 LDA 分析更加注重样品在空间中的分布状态及彼此之间的距离分析，将样品信号数据通过运算法则投影到某一方向，使得组与组之间的投影尽可能分开(赵梦醒等, 2013)。图 3 为生抽、鱼露与鱼酿酱油电子鼻响应值的 LDA 分析图，由图 3

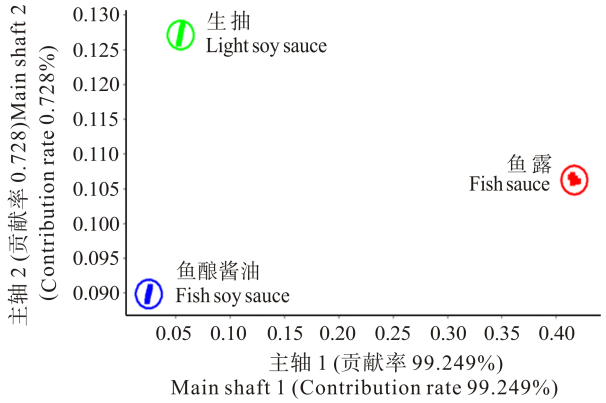


图 2 鱼露、鱼酿酱油与生抽电子鼻响应值的 PCA 分析

Fig.2 PCA analysis of response values of the electronic nose for fish sauce, fish soy sauce and light soy sauce

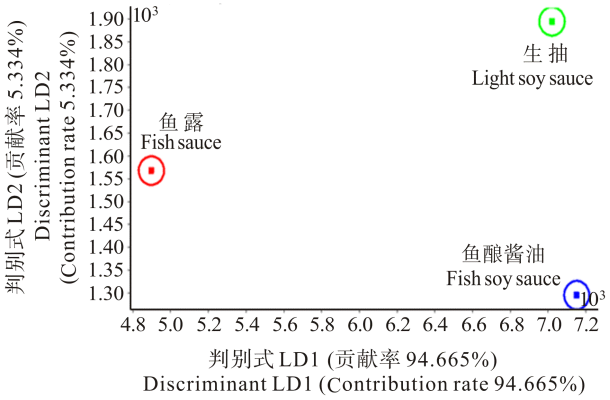


图 3 鱼露、鱼酿酱油与生抽电子鼻响应值的 LDA 分析

Fig.3 LDA analysis of response values of the electronic nose for fish sauce, fish soy sauce and light soy sauce

可知，判别式 LD1 和判别式 LD2 的贡献率分别为 94.665%和 5.334%，两判别式的总贡献率为 99.999%。采用 LDA 分析能够区分出样品存在一定差异，能够明显区分鱼露、鱼酿酱油与生抽。

2.3.4 负荷加载分析 图 4 为鱼露、鱼酿酱油与生抽的 Loadings 负荷加载分析，总贡献率为 99.57%。若某一传感器的响应值接近于零，说明该传感器的识别作用可以忽略；若某一传感器的响应值越偏离于零，则说明该传感器的识别能力越强。从图 4 可以看出，W2S 号传感器对第 1 主成分的贡献率最大，W5S、W1S 号传感器对第 2 主成分贡献率较大，W3S 号传感器对第 1、2 主成分的贡献率接近于零；W2S、W5S 号传感器对醇类、氮氧化合物类物质灵敏，表明三者第 1、2 主成分均为醇类、氮氧化合物类物质。这说明鱼露、鱼酿酱油与生抽中第 1、2 主成分相同，但乙醇、氮氧化物类等物质对第 1、2 主成分的贡献率不同。

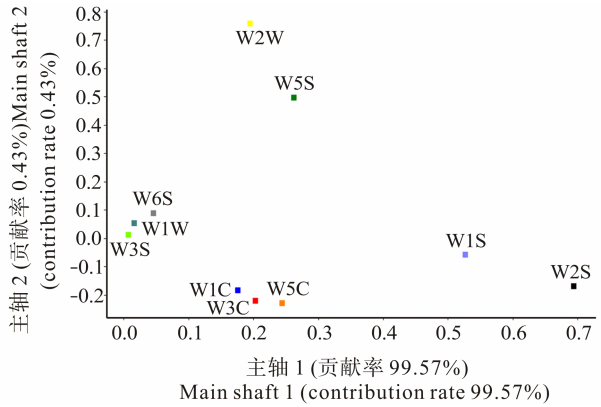


图 4　鱼露、鱼酿酱油与生抽电子鼻响应值的 Loadings 分析

Fig.4　Loadings analysis of response values of the electronic nose for fish sauce, fish soy sauce and light soy sauce

3　结论

本研究通过电子鼻获取鱼露、鱼酿酱油与生抽的挥发性气味信息，并结合其氨基酸态氮、全氮、盐分及游离氨基酸含量，对比分析 3 种调味品的品质。研究结果显示，鱼露和海天金标生抽为一级品，而鱼酿酱油为特级品。3 种调味品中游离氨基酸种类丰富，鱼露中 Thr、Gly、Ala、Met、Lys 的含量明显高于鱼酿酱油和生抽，鱼露中苦味和甜味氨基酸比例高于生抽和鱼酿酱油；生抽中必需氨基酸的含量远低于鱼酿酱油和鱼露，相对于植物源蛋白原料而言，水产动物源蛋白原料必需氨基酸含量相对较高；生抽和鱼酿酱油中鲜味氨基酸的含量高于鱼露，这是因为商品生抽和鱼酿酱油中添加了谷氨酸钠的缘故。通过电子鼻数据分析发现，3 种调味品挥发性成分复杂，电子鼻 10 个金属传感器能很好地区分 3 种调味品的挥发性气味，表明鱼露、鱼酿酱油与生抽之间存在一定差异，虽然三者的第 1、2 主成分相同，但醇类、氮氧化合物类等物质对其贡献率不同。

参　考　文　献

江津津, 陈丽花, 黎海彬, 等. 基于电子鼻的鱼露香气品质识别. 农业工程学报, 2011, 27(12): 374–377

佟懿, 谢晶, 肖红, 等. 鲳鱼货架期预测模型的电子鼻评价与研究. 水产学报, 2010, 34(3): 367–374

邹小波, 赵杰文. 电子鼻快速检测谷物霉变的研究. 农业工程学报, 2004, 20(4): 121–124

邹小波, 赵杰文. 支持向量机在电子鼻区分不同品种苹果中的应用. 农业工程学报, 2007, 23(1): 146–149

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. 食品科学, 2007, 28(3): 261–265

赵梦醒, 曹荣, 殷邦忠, 等. 电子鼻在对虾新鲜度评价中的应用. 渔业科学进展, 2011, 32(6): 57–62

赵梦醒, 丁晓敏, 曹荣, 等. 基于电子鼻技术的鲈鱼新鲜度评价. 食品科学, 2013, 34(6): 143–147

Brudzew S, Osowski S, Markiew IT. Classification of milk by means of an electronic nose and SVM neural network. Sensors and Actuators B, 2004, 98(2): 291–298

Chmielew SJ, Sikorska E, Goreki T. Evaluation of the beer aging using an electronic nose. Polish J Food Nutr Sci, 2007, 57(4): 91–93

Dutta R, Kashw AKR, Bhuyan M. Electronic nose based tea quantity standardization. Neural Networks, 2003, 16(5/6): 847–853

Farnworth ER, Mckellar RC, Chabot D. Use of an electronic nose to study the contribution of volatiles to orange juice flavor. J Food Quality, 2007, 25(6): 569–576

Magan N, Evans P. Volatiles as an indicator of fungal activity and differentiation between species, and the potential use of electronic nose technology for early detection of grain spoilage. J Stored Products Res, 2000, 36(4): 319–340

(编辑　刘丛力)

The Quality Analysis of Fish Sauce and Fish Soy Sauce using Electronic Nose

ZHAO Ling, LIU Qi①, CAO Rong

(*Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao* 266071)

Abstract In this study, we analyzed the qualities of fish sauce, fish soy sauce and light soy sauce using the electronic nose. An electronic nose captured the flavors of light soy sauce, fish sauce and fish soy sauce, and the information was assessed with principal component analysis (PCA), linear discriminant analysis (LDA) and loadings analysis. The qualities of the sauces were then determined with the results above together with factors such as amino acid nitrogen, total nitrogen, salinity and the content of free amino acids. The results showed that fish sauce and light soy sauce were first-class products, and that fish soy sauce was a super product. There were a variety of free amino acids in the three sauces. The contents of threonine, glycine, alanine, methionine and lysine in fish sauce were higher than those in fish soy sauce and light soy sauce. The content of flavor amino acids in light soy sauce and fish soy sauce was significantly higher than that in fish sauce. This was because sodium glutamate was added into fish soy sauce and light soy sauce, but there was no added substance in fish sauce. However, the content of essential amino acids in light soy sauce was the lowest. The flavors in the light soy sauce, fish sauce and fish soy sauce were complex. The electronic nose responded differently to the three kinds of sauce, and the ten sensors of the electronic nose could distinguish the flavors in fish sauce, fish soy sauce and light soy sauce. Sensors W5S, W1S and W2S had a relatively higher resistivity than others, and the W2S sensor played an important role in recognizing the first and the second principal components. These enabled the electronic nose to identify light soy sauce, fish sauce and fish soy sauce .The first and the second principal components were the same in all three sauces, but the contribution rate of ethanol and nitrogen oxides was different to the first and to the second principal components.

Key words Electronic nose; Fish sauce; Fish soy sauce; Light soy sauce; Quality

① Corresponding author: LIU Qi, E-mail: liuqi@ysfri.ac.cn