

基于电子鼻技术监测羊奶发酵前后不同阶段风味的变化

白丽娟 张 猛 金 螺

(辽宁医学院食品科学与工程学院 辽宁锦州 121001)

摘 要: 本文利用电子鼻 PEN3 分析了羊奶发酵前后不同阶段的风味变化。结果表明,新鲜羊奶经过发酵后,特征挥发性成分在电子鼻传感器上的响应由原来的传感器 6(甲烷)为主转变成以传感器 7(硫化氢)、传感器 9(有机芳香硫化物)和传感器 2(氮氧化合物)为主的挥发性物质,改变了羊奶的气味。采用 PCA 及 LDA 分析发现:PCA 分析法能准确区分羊奶发酵前后的不同阶段,LDA 体现出了发酵前后的不同阶段挥发性成分明显的变化趋势,且变化趋势与理论分析相符。

关键词: 电子鼻;羊奶;发酵;风味

Changes in volatile component of goat's milk at different stages on the fermentation by electronic nose

BAI Li-juan, ZHANG Meng, JIN Lei

(College of Food Science and Engineering, Liaoning Medical University, Jinzhou 121001, China)

Abstract: Electronic nose (PEN3) was used to monitoring the flavor change of goat's milk during the different stages of fermentation in this study. Results indicated that the characteristics of the volatile compounds changed from sensor No.6 (W1S: broad-methane) into sensor No.7 (W1W: sulphur-or), sensor No.9 (W2W: sulph-chlo) and sensor No.2 (W5S: broadrange) primarily after the fresh goat's milk fermented, which made the flavor of goat's milk different. The data were analyzed by principal component analysis and linear discrimination analysis, it was found that the method of PCA can accurately distinguished the goat's milk at different stages of fermentation, the method of LDA reflected the obvious change trend of volatile compounds, and the change trend just was consistent with theory.

Key words: electronic nose; goat's milk; fermentation; flavor

中图分类号: TS252

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)13-0294-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.13.053

羊奶以其富含蛋白质、脂肪、乳糖、常量和微量矿物质以及多种维生素等深受消费者青睐,但羊奶浓重的膻味是制约其在中国大陆地区普及的重要因素。研究发现以羊奶为原料,通过加入乳酸菌发酵制成羊酸奶,不仅在一定程度上弱化了羊奶的膻味,明显改善羊奶的风味特征,也更好的提升了羊奶的口感,且较为完整的保留了山羊奶丰富的营养价值^[1]。

电子鼻(electronic nose, EN)作为一种新型仪器,因其客观、准确、快捷、重复性好及不损伤样品的特点,越来越得到人们的重视。电子鼻与普通的分析仪器(如色谱仪、光谱仪等)不同,得到的不是被测样品成分定性和定量结果,而是获得样品中挥发成分

的整体信息,也就是“气味指纹数据”^[2]。目前电子鼻在乳品中的应用主要集中于乳制品货架期的预测^[3-5]、乳中微生物^[6]、乳制品成熟期的预测^[7]、乳制品中挥发性物质的分析^[8]、乳中掺假、以及干酪的分类等方面^[9],可以有效地判断羊奶及羊奶制品的贮藏时间和挥发性成分的变化趋势。本实验以羊奶为研究对象,用电子鼻技术检测羊奶发酵前后不同阶段挥发性成分的变化,为进一步解释发酵羊奶能够降低羊奶膻味的机理奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

羊奶由辽宁省锦州市王屯养羊场提供;发酵剂(保加利亚乳杆菌和嗜热链球菌)由锦州双八乳业

收稿日期: 2014-07-23

作者简介: 白丽娟(1979-),女,博士在读,副教授,研究方向:食品科学。

基金项目: 科技部星火计划项目(2013GA650011);辽宁省科技厅农业攻关项目(2011214001);辽宁省自然科学基金项目(2013022065);校企联合项目(LYHX2013018)。

提供。

APV1000 型均质机 丹麦 APV 公司; FW3D 型高速搅拌机, 德国公司; MIR-253 型恒温培养箱 SANYO 公司。

PEN3 型便携式电子鼻系统 德国 Aisense 公司。该电子鼻含有 10 个不同的金属氧化物传感器, 传感器阵列用于分析不同挥发性组分, 列表如下:

表 1 电子鼻传感器所对应的气味类型

Table 1 smell types corresponding to sensors of E-nose

序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	芳香苯类
2	W5S	氮氧化合物
3	W3C	氨类
4	W6S	氢气
5	W5C	烷烃
6	W1S	甲烷
7	W1W	硫化氢
8	W2S	醇类
9	W2W	有机芳香硫化物
10	W3S	芳香烷烃

1.2 实验方法

1.2.1 凝固型羊奶酸乳生产工艺流程 生羊乳→标准化→预热(70~75℃)→配料(8%白砂糖)→均质(60~65℃, 15~20MPa)→杀菌(95℃, 5min)→冷却→接种发酵剂→灌装→保温发酵(42~43℃)→冷却→贮藏(4~5℃)→成品。

1.2.2 电子鼻检测 分别量取新鲜羊奶、发酵 1、2、3、4h 和发酵后冰箱存放 1、3、5、8、11、14、17、20d 的样品 10mL 置于 30mL 样品瓶中, 用封口膜封口, 于 30℃ 平衡 5min 后直接将进样针头插入样品瓶采用顶空吸气法进行电子鼻分析实验。测定条件: 传感器清洗时间 120s、传感器归零时间 5s、样品准备时间 5s、进样流量 300mL/min, 检测时间 60s^[10]。完成 1 次检测后系统进行清零和标准化, 然后再进行第 2 次顶空采样。统计分析 10 个不同选择性传感器的 G/G_0 值; 通过电子鼻 Winmuster 分析软件对采集到数据进行分析。按照上述方法, 每组实验重复 3 次。

1.2.3 数据处理方法 主要分析方法: 主成分分析法(principal component analysis, PCA)、线性判别分析法(linear discrimination analysis, LDA)^[11-12]。结合自带 Winmuster 进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 电子鼻对新鲜羊奶和发酵结束羊奶挥发性成分的特征响应

图 1 和图 3 为电子鼻检测新鲜羊奶和发酵 4h 后的羊奶酸乳时 10 个传感器电导率比值随时间变化的响应曲线图, 图 2 和图 4 分别为为 10 个传感器在 50s 时电导率比值极线图。图 1 和图 3 中每一条曲线代表一个传感器, 曲线代表羊奶中挥发性成分通过传感器通道时, 其相对电阻率(G/G_0) 随时间的变化情况。传感器信号强度可以反映出羊奶中各种挥发性成分浓度的差异。图 2 和图 4 中每一条直线代

表一个传感器, 直线上阴影的最高点代表某一时间羊奶中挥发性成分通过传感器通道时的相对电阻率(G/G_0)。阴影最高点越大代表感应器感应到的挥发性成分响应越明显。

由图 1 可见, 电子鼻的 7 号(硫化氢)传感器响应曲线首先急剧升高, 而后又迅速下降; 6 号(甲烷类)传感器逐渐升高并最终趋于平稳。响应曲线在 50s 之后较为平稳, 因此实验取 50s。从图 2 中可以看出, 在检测 50s 时新鲜羊奶中挥发性成分最明显的传感器是 6 号, 其次是 8 号、7 号和 2 号, 其它几类都相差不大, 且电阻率(G/G_0) 都在 1 附近, 说明感应器不能很好地区分其它挥发性成分。寇晓虹等研究显示羊酸奶产品的主要风味物质有 19 种, 主要是由醛、酯、酮、酸等物质共同作用产生的^[13], 可能羊奶中挥发性成分虽多但是挥发性脂肪酸气味比较接近使感应器无法明显区分。

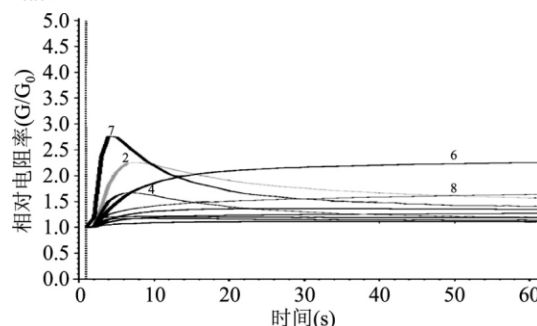


图 1 新鲜羊奶传感器响应谱图

Fig.1 Response graphs of different sensors to fresh goat's milk

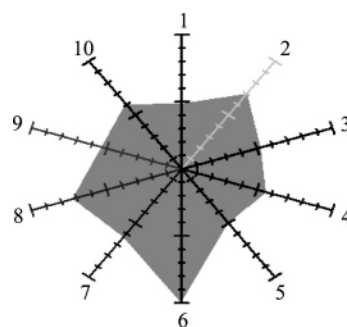


图 2 新鲜羊奶传感器测定 50s 时响应雷达图

Fig.2 Polar plot of different sensors on 50s to fresh goat's milk

注: 1. 芳香苯类; 2. 氮氧化合物; 3. 氨类; 4. 氢气; 5. 烷烃; 6. 甲烷; 7. 硫化氢; 8. 醇类; 9. 有机芳香硫化物; 10. 芳香烷烃 图 4 同。

由图 3 可知, 电子鼻的 7 号(硫化氢)响应曲线首先急剧升高, 而后又迅速下降, 50s 后趋于平稳; 其次是 9 号(有机芳香硫化物)、2 号(氮氧化合物)相对电阻率(G/G_0) 较高, 其它传感器变化不明显。从图 3 和图 4 可以看出 7 号传感器相对电阻率(G/G_0) 在 12 左右, 约比新鲜羊奶高 10 倍, 上升非常明显; 9 号和 2 号传感器上升 3~4 倍, 其它传感器电阻率(G/G_0) 还在 1 附近几乎没有变化。原因可能是 6 号传感器感应到的新鲜羊奶中挥发性成分在乳酸菌发酵过程中水解部分变成 7 号(硫化物)、9 号(有机芳

香硫化物)、2号(氮氧化合物)为主的成分,从而部分改变了羊奶的风味。

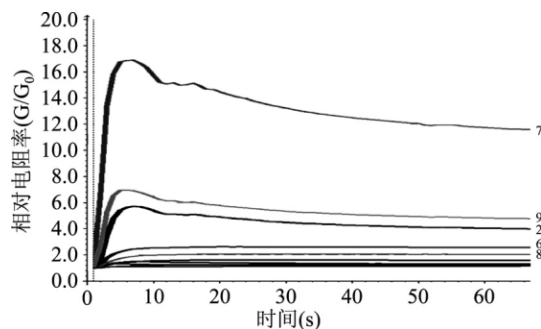


图3 发酵4h后酸羊奶传感器响应谱图

Fig.3 Response graphs of different sensors to goat's milk after 4h fermented

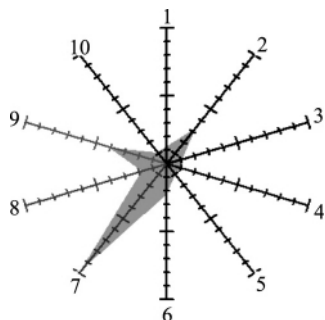


图4 发酵4h后酸羊奶传感器50s时响应雷达图

Fig.4 Polar plot of different sensors on 50s to goat's milk after 4h fermented

2.2 羊奶发酵过程中和保存中的PCA主成分分析

图5是羊奶在发酵0、1、2、3、4h后挥发性成分的PCA主成分分析图。图中每个椭圆代表羊奶发酵不同时间的数据采集点。几个样品的在图中分部在不同位置,通过PCA分析得出,第一主成分区分贡献率为99.70%,第二主成分区分贡献率为0.29%,两个主成分贡献率的和为99.99%,大于90%,所以这两个主成分已经基本代表了样品的主要信息特征。从图5主成分PC1和PC2两个主轴上看,除发酵2h和3h样品外,能明显区分开发酵不同时间的酸羊奶,说明电子鼻可以较好的区分羊奶发酵的不同阶段。

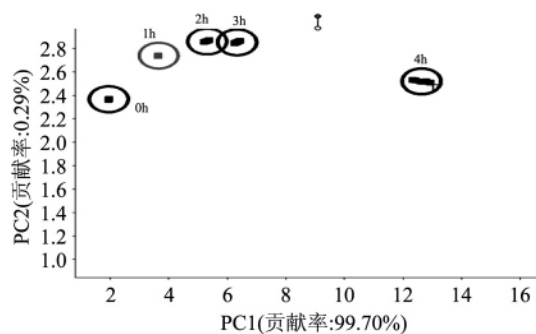


图5 羊奶发酵过程中不同时间的PCA主成分贡献率

Fig.5 PCA analysis for volatile components of goat's milk with different fermenting time

图6是发酵后的羊奶在(4℃)1~20d保藏过程中挥发性成分的PCA主成分分析图,图中每个椭圆

代表羊奶发酵后保藏不同时间的数据采集点。由图6可知第一主成分区分贡献率为86.08%,第二主成分区分贡献率为13.41%,两个主成分贡献率的和为99.49%。在保存初期采用隔2d检测一次,一周后采用隔3d检测一次,通过20d的测试发现从第3d到第17d样本点出现重复交叉现象,差异性较小,而第1d和第20d的样本点区分明显,说明电子鼻能够明显区分保存初期和后期的羊奶酸奶,保藏过程中的羊奶酸奶挥发性成分变化不明显。此实验结果正好与酸奶在发酵后第1d 4℃保存,处于后发酵剂阶段风味变化明显,酸奶保质期14d^[14]风味变化不显著的理论相吻合,20d酸奶气味出现明显的变化。

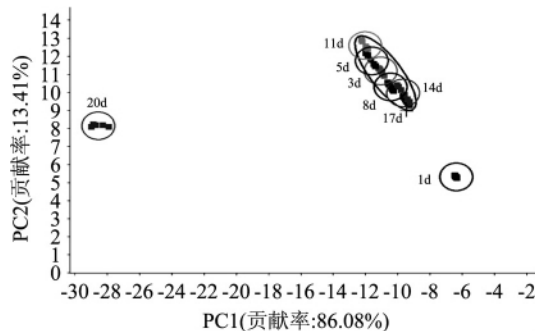


图6 羊奶发酵后保藏(4℃)1~20d PCA主成分贡献率

Fig.6 PCA analysis for volatile components of goat's milk yogurt of keeping in store one to 20d

2.3 羊奶发酵过程中和保存中的LDA分析

线性判别法(linear discrimination analysis,简称LDA)分析利用了电子鼻所有传感器的信号以提高其分类的准确性,更加注重采集挥发性成分响应值在空间的分布状态及彼此之间的距离分析。LDA是扩大组间差距,缩小组内差距,将组间的差距显著表现出来。采用分别发酵0、1、2、3、4h的羊奶酸奶为样品进行测定,测定数据进行LDA分析。从图7中可以看出,第一主成分区分贡献率为81.61%,第二主成分区分贡献率为13.50%。第一、第二主成分总的区分贡献率达95.11%,样品组间区分明显且呈递增趋势,因此采用电子鼻可以区分发酵不同时间的羊奶酸奶。

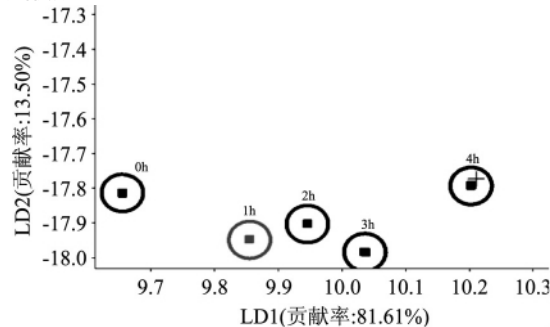


图7 羊奶发酵过程中不同时间的LDA分析

Fig.7 LDA analysis for volatile components of goat's milk with different fermenting time

图8是以发酵后羊奶酸奶分别保存1、3、5、8、11、14、17、20d为样品进行测定,测定结果进行LDA分析。从图8中直观的看出,第一主成分贡献率为

94.92% ,第二主成分贡献率为 2.66% 。第一、第二主成分总的区分贡献率达 97.58% 。结果表明羊奶酸奶保存第 1d、第 17d 和第 20d 特征挥发性成分差别明显 ,在保质期 3~14d 内交叉重复 ,即在保质期内风味无明显改变 ,分别与 PCA 分析结果和理论结果相符。

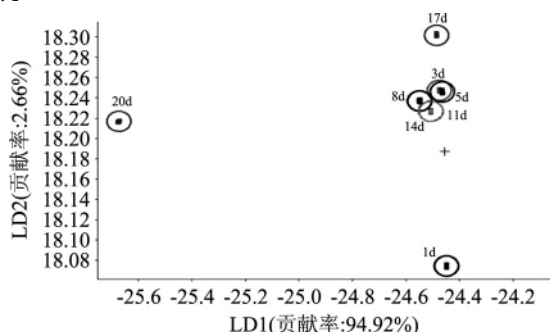


图 8 羊奶发酵后保存(4℃) 1~20d LDA 分析

Fig.8 LDA analysis for volatile components of goat's milk yogurt of keeping in store one to 20d

3 结论

本实验采用电子鼻分析了羊奶酸奶发酵前后不同阶段的风味变化。结果表明 ,新鲜羊奶经过发酵后 ,特征挥发性成分会发生明显改变 ,由原来的甲烷类、硫化氢等主要成分转变成以硫化氢、有机芳香硫化物和氮氧化合物为主的挥发性物质 ,这是由于乳酸菌生长繁殖过程中分解脂肪和蛋白质产生了不同于新鲜羊奶的成分导致特征挥发性物质发生改变。

采用电子鼻系统中的 PCA 主成分分析法以及 LDA 法对原始数据进行分析 ,PCA 分析法能准确区分羊奶酸奶发酵前后的不同阶段 ,体现明显的变化趋势; LDA 虽然不能明显区分不同保藏时间的羊奶酸奶 ,但体现出了贮藏期间挥发性成分明显的变化趋势。综合 PCA 及 LDA 分析表明利用电子鼻测定挥发性成分的差异可以分别区分发酵中及发酵后冷藏条件下不同贮藏时间的羊奶 ,分析结果与理论相符。

参考文献

[1]曹斌云,罗军,姚军虎.山羊奶的营养价值与特点[J].畜牧

(上接第 293 页)

by lactic acid bacteria isolated from kimchi[J].Journal of Medicinal Food 2004,7(1):38-44.

[13]张弦,张雁,陈于陇,等.发酵蔬菜风味形成机制及其分析技术的研究进展[J].中国食品学报,2014,14(2):217-221.

[14]Jeong S H, Lee H J, Jung J Y, et al. Effects of red pepper powder on microbial communities and metabolites during kimchi fermentation[J].International Journal of Food Microbiology 2013, 160(3):252-259.

[15]张晓,夏延斌.泡菜风味及其影响因素研究进展[J].中国调味品,2012(3):32-35.

[16]寒江雪,丁筑红,李仲军,等.不同乳酸菌强化接种发酵辣椒挥发性风味成分分析[J].食品科学,2012,33(10):

兽医杂志 2007,26(1):49-51.

[2]张虹燕,丁武.基于 fisher 线性判别和 BP 神经网络的电子鼻羊奶贮藏时间预测[J].中国食品学报,2012,12(6):166-173.

[3]张虹燕,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.

[4]Zhang HY, Ding W. Discrimination of storage time and volatile compositions of raw goat milk by electronic nose[J].Food Sci, 2011,32(16):257-260.

[5]Labreche S, Bazzo S, Cade S, et al. Shelf life determination by electronic nose: application to milk[J].Sens. Actuat. B, 2005,106(1):199-206.

[6]Zhang HY, Ding W. Classification of fresh goat milk at different storage temperature based on electronic nose by fisher[J].Chin Inst Food Sci Technol 2012,12(6):166-173.

[6]Ali Z, O'Hare WT, Theaker BJ. Detection of bacterial contaminated milk by means of a quartz crystal microbalance based electronic nose[J].J. Therm. Anal. Calorim, 2003,71(1):155-161.

[7]O'Riordan PJ, Delahunty CM. Characterisation of commercial Cheddar cheese flavour.2: study of Cheddar cheese discrimination by composition, volatile compounds and descriptive flavour assessment[J].Int. Dairy J. 2003,13:371-389.

[8]兰会会,胡志和.电子鼻技术在乳品生产和质量控制中的应用[J].食品科学,2011,31(17):467-471.

[9]刘志东,郭本恒,王荫楠.电子鼻在乳品工业中的应用[J].食品与发酵工业,2007,33(2):102-106.

[10]郭奇慧,白雪.电子鼻测定纯牛奶气味过程中测定参数的研究[J].食品工业科技,2007,28(11):226-228.

[11]吴晓萌,郭雪松.电子鼻对玉米黄浆品质的监测[J].中国农学通报,2013,29(27):210-214.

[12]Barbri N, Llobet E, Bari N, et al. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as an alternative technique for the spoilage classification of red meat[J].Sensors, 2008,8(1):142-156.

[13]寇晓虹,付俊淑,涂崔,等.酮香型羊酸奶的研制及与牛奶奶风味物质的比较[J].食品工业科技,2010,31(4):231-234.

[14]黄君红,钟炳辉,曾伟儒.后杀菌与食品添加剂对酸奶保质期的影响研究[J].食品工业科技,2004,3:66-68.

179-183.

[17]赵建新,陈洁,田丰伟,等.中温发酵酸乳的挥发性风味成分与感官特性的研究[J].食品工业科技,2008,29(12):69-72.

[18]Zhang R, Wu Q, Xu Y. Aroma characteristics of Moutai-flavour liquor produced with Bacillus licheniformis by solid-state fermentation[J].Letters in Applied Microbiology, 2013,57(1):11-18.

[19]Hu W, Zhang L X, Li P W, et al. Characterization of volatile components in four vegetable oils by headspace two-dimensional comprehensive chromatography time-of-flight mass spectrometry[J].Talanta, 2014,129:629-635.