

基于灰色关联度分析肉味香精电子鼻响应值与感官评分之间的相关性

魏代巍, 魏超昆*, 张惠玲*

(宁夏大学食品与葡萄酒学院, 宁夏食品微生物应用技术与安全控制重点实验室, 宁夏 银川 750000)

摘要: 为构建肉味香精评价的客观方法, 以电子鼻响应值为客观评价指标弥补传统感官评价随意性较强、重复性、稳定性较差等不足。通过美拉德反应模拟2种肉味香精(烤肉风味和肉汤风味香精), 利用灰色关联度、主成分分析和方差分析, 建立香精烤肉、肉汤风味感官评分与电子鼻响应值之间的相关性。结果表明: 添加10.00 g/100 mL谷氨酸时, 肉味香精表现出浓郁的肉汤风味, 传感器W5S、W6S、W1S、W1W和W2S对肉汤风味响应值较高, 灰色关联度分别为0.738、0.803、0.822、0.825和0.864; 添加3.33 g/100 mL谷氨酸时, 肉味香精表现出浓郁的烤肉风味, 传感器W5S、W6S、W1S和W1W对烤肉风味响应值较高, 灰色关联度分别为0.744、0.835、0.847和0.854; 在此基础上利用灰色关联度较高传感器的灰色关联度与感官评分建立回归模型, 回归方程均具有较高拟合度, 能使感官评分更加客观。

关键词: 美拉德反应; 风味; 电子鼻; 感官评价; 灰色关联度

Grey Correlation Degree for Analysis of the Correlation between Electronic Nose Responses to Meat Flavors and Their Sensory Scores

WEI Daiwei, WEI Chaokun*, ZHANG Huiling*

(Ningxia Key Laboratory of Food Microbial Application Technology and Safety Control, College of Food and Wine, Ningxia University, Yinchuan 750000, China)

Abstract: To develop an objective evaluation method for meat flavors, electronic nose responses were employed as objective evaluation measures to compensate for the disadvantages of traditional sensory evaluation, such as strong randomness as well as poor repeatability and stability. In this study, Maillard reaction was used to prepare two meat flavors: barbecue-like and broth-like, and the correlation between sensory evaluation and electronic nose responses was established by using grey correlation degree, principal component analysis (PCA), and analysis of variance (ANOVA). The results showed that through Maillard reaction with 10.00 g/100 mL of glutamic acid, a strong broth-like flavor was obtained, and the sensors W5S, W6S, W1S, W1W, and W2S had higher response values to the broth-like flavor, and their correlation coefficients with the sensory evaluation scores were 0.738, 0.803, 0.822, 0.825 and 0.864, respectively; when 3.33 g/100 mL of glutamic acid was added to the reaction system, a strong barbecue-like flavor was obtained, and the sensors W5S, W6S, W1S, and W1W had higher response values to the barbecue-like flavor, and their correlation coefficients with the sensory evaluation scores were 0.744, 0.835, 0.847, and 0.854, respectively. On this basis, a regression model was developed between the correlation coefficients of the sensor response values with higher grey correlation degree and the sensory scores, which had excellent goodness of fit.

Keywords: Maillard reaction; flavor; electronic nose; sensory score; grey correlation degree

DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20220120-004

中图分类号: TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1001-8123 (2022) 05-0049-05

收稿日期: 2022-01-20

基金项目: 宁夏回族自治区自然科学基金项目(2021AAC03050);

宁夏回族自治区重点研发计划项目(2021BEB04049); 宁夏大学研究生创新项目(GIP2020-21)

第一作者简介: 魏代巍(1996—)(ORCID: 0000-0002-9742-1279), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品风味化学。

E-mail: 1548003670@qq.com

*通信作者简介: 魏超昆(1990—)(ORCID: 0000-0002-9536-9753), 男, 讲师, 博士, 研究方向为食品风味化学。

E-mail: weichaokun2014@163.com

张惠玲(1963—)(ORCID: 0000-0003-3170-6375), 女, 教授, 学士, 研究方向为食品加工。

E-mail: zhl5792@163.com

引文格式：

魏代巍, 魏超昆, 张惠玲. 基于灰色关联度分析肉味香精电子鼻响应值与感官评分之间的相关性[J]. 肉类研究, 2022, 36(5): 49-53. DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20220120-004. <http://www.rlyj.net.cn>

WEI Daiwei, WEI Chaokun, ZHUANG Huiling. Grey correlation degree for analysis of the correlation between electronic nose responses to meat flavors and their sensory scores[J]. Meat Research, 2022, 36(5): 49-53. DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20220120-004. <http://www.rlyj.net.cn>

美拉德反应是指氨基（氨基酸、肽或蛋白质等）和羰基（还原糖等）相互之间的生化反应，也被定义为非酶促褐变反应，一般出现于食品热加工和贮藏过程中^[1]。美拉德反应中，反应底物对最终形成的风味物质影响较大，当半胱氨酸作为反应底物时，可以产生2-甲基-3-呋喃硫醇、二糠硫醇等具有肉香味的化合物^[2]；谷氨酸为反应底物时，产生丁二酸、琥珀酸^[3]等具有鲜味和“Kokumi味”的化合物；甘氨酸作为反应底物时，产生2-乙基吡嗪、2-乙酰基呋喃等具有烤香味的物质^[4]。用美拉德反应制备肉味香精，已被广泛用于食品风味的改善^[5]。

谷氨酸作为一种常见的食品风味剂^[6]，主要用于改善肉类食品的鲜味^[7]。谷氨酸参与半胱氨酸-木糖美拉德反应体系后，会使得产物风味有从烤肉风味向肉汤风味转变的趋势^[8]。在Cao Changchun等^[9]的研究中同样发现，甘氨酸参与的半胱氨酸-木糖美拉德反应体系也具有类似的趋势。因此，通过调控半胱氨酸-还原糖-其他氨基酸美拉德反应体系可以模拟制备烤肉、肉汤风味香精。

目前，主要采用人工感官来对产品风味进行评价，但其主观随意性较强，重复性、稳定性较差。电子鼻通过传感器、信号采集单元和模式识别^[10]模拟人的嗅觉功能，来对气味进行感知、分析和判断，具有检测范围广、检测速度快、灵敏度高等特点。以电子鼻代替感官评价，具有客观、快捷、重现性好、无疲劳感等特点^[11]。Barbri等^[12]用电子鼻对沙丁鱼新鲜度和挥发性成分进行快速检测；张迪雅等^[13]利用气相色谱-质谱分析仪和电子鼻研究不同加热温度下不同部位牛肉挥发性物质的气味，发现造成它们之间差异的主要原因是醛类和醇类物质的含量和种类不同；陈修红等^[14]用电子鼻对不同种类的花椒油样品进行分析和区分。有关电子鼻分析食品风味与感官评价之间的相互关联分析研究还较为有限，孟舒雨等^[15]研究狮子头电子鼻响应值与感官评价之间的相关性；杨涛等^[16]研究不同小麦品种饼干电子鼻响应值与感官评价之间的相关性。通过建立二者之间的数学模型，使对食品风味的感官评价可以用客观方法进行衡量，能够避免人工评价的缺陷。

灰色关联度分析是一种多因素统计分析方法，在农产品产地溯源^[17]、生长情况预测^[18]、农产品综合评价^[19]及中药质量评价等方面被广泛应用。本研究以通过美拉德反应制备的肉味香精为研究对象，应用电子鼻和感官评价对其风味分别进行评价，在此基础上分别建立肉味香精的烤肉风味和肉汤风味与电子鼻响应值之间的相关性。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

L-半胱氨酸（纯度99%）、*L*-谷氨酸（纯度98%）、*D*-木糖（纯度98%） 上海麦克林科技有限公司；磷酸二氢钠、磷酸氢二钠 北京生化药物试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

PHSJ-5型pH计 上海雷磁仪器有限公司；FA2004型电子天平 上海仪电科学仪器股份有限公司；ZNCL-GS190*90型恒温油浴锅 巩义市科瑞仪器有限公司；DF-11型冷冻干燥机 常州爱华仪器制造有限公司；PEN3型电子鼻 德国Airsense公司。

1.3 方法

1.3.1 美拉德反应产物的制备

向30 mL、pH 7、0.2 mol/L磷酸缓冲溶液中加入木糖10 g/100 mL、半胱氨酸0.67 g/100 mL、谷氨酸1.67、3.33、5.00、6.67、8.33、10.00、11.67 g/100 mL，分别编号1~7，使其混合均匀后加入20 mL安瓿瓶中，在110 °C条件下反应90 min。美拉德反应产物在-80 °C预冻24 h后经冷冻干燥机冻干，4 °C冰箱冷藏备用。

1.3.2 电子鼻测定

用分析天平称取0.1 g样品，置于20 mL顶空瓶中，螺帽中带有特氟隆/硅隔膜，加入5 mL蒸馏水溶解，样品在25 °C下平衡30 min。电子鼻传感器通常由10个不同的金属氧化物构成^[20]，每根感应器对某一大类化学物质的响应显著^[21]，如表1所示。

表1 PEN3型电子鼻各传感器的响应特性

Table 1 Response characteristics of sensors used in PEN3 electronic nose

传感器编号	传感器名称	传感器响应特性
S1	W1C	对芳香族化合物敏感
S2	W5S	对氮氧化合物敏感
S3	W3C	对氨水、苯等芳香化合物敏感
S4	W6S	对烃类敏感
S5	W5C	对短链烷烃、芳香成分敏感
S6	W1S	对甲基类敏感
S7	W1W	对硫化物敏感
S8	W2S	对醇类、醛酮类敏感
S9	W2W	对芳香成分、有机硫化物敏感
S10	W3S	对长链烷烃敏感

电子鼻检测参照宫雪等^[22]的方法，并作修改。采样时间1 s/组，传感器清洗时间300 s，归零时间10 s，流速300 mL/min，分析采样时间120 s。采用直接顶空吸气法，在室温25 °C条件下对样品进行检测，每个样品重复3次。

1.3.3 感官评价

挑选9名食品专业的学生组成感官评定小组，对肉味香精进行感官评分，评分指标为肉汤味、烤肉味、鲜味、焦糖味、醇厚感、总体接受性，评分标准如表2所示。

表2 肉味香精感官评分标准

Table 2 Criteria for sensory evaluation for meat flavors

项目	评分标准	评分
肉汤味	肉汤味浓郁，无异味	20~30
	肉汤味适中，无异味	10~20
	肉汤味较淡，有异味	1~10
烤肉味	烤肉味浓重，无异味	20~30
	烤肉味强烈，无异味	10~20
	烤肉味较弱，有异味	1~10
鲜味	鲜味浓郁，肉汤味明显	6~10
	鲜味浓郁，能明显觉察到	4~6
	轻微鲜味，几乎没有鲜味	1~4
焦糖味	焦香味饱满，回味悠长且无焦糊味	6~10
	焦香味一般，回味悠长且无糊味	4~6
	无焦香味，有糊味	1~4
醇厚感	口感醇厚，回味鲜香绵长	6~10
	口感醇厚，但回味较短	4~6
	口感淡薄，回味差	1~4
总体接受性	可接受性高	7~10
	可接受性中等	4~7
	可接受性低	1~4

1.3.4 灰色关联度分析

1.3.4.1 确定分析数列

根据灰色系统理论和分析方法的要求，将7组样品视为一个整体，即为灰色系统。而电子鼻的各传感器作为灰色系统的子系统，把传感器的响应值作为一个因素进行分析计算^[23]。选择参考数列时^[24]，感官评分记为 Y_0 ， $Y_0 = [Y_0(1), Y_0(2), Y_0(3), \dots, Y_0(x)]$ ，其中 x 为肉味香精样品编号， $x=1, 2, 3, \dots, 7$ 。选择比较数列时^[25]，电子鼻传感器响应值记为 Y_i ， $Y_i = [Y_i(1), Y_i(2), Y_i(3), \dots, Y_i(x)]$ ，其中*i*为电子鼻传感器编号， $i=1, 2, 3, \dots, 10$ 。

1.3.4.2 计算灰色关联系数

$$\varepsilon_i(x) = \frac{\max_k \max_k |Y_0(x) - Y_i(x)| + \rho \times \min_k \min_k |Y_0(x) - Y_i(x)|}{|Y_0(x) - Y_i(x)| + \rho \times \min_k \min_k |Y_0(x) - Y_i(x)|} \quad (1)$$

式中： $\varepsilon_i(x)$ 为第*x*组样品的子序列 Y_i 与母序列 Y_0 的灰色关联系数； $\min_k \min_k |Y_0(x) - Y_i(x)|$ 为两级最小差值； $\max_k \max_k |Y_0(x) - Y_i(x)|$ 为两级最大差值；

$|Y_0(x) - Y_i(x)|$ 为母序列与子序列的绝对差值； ρ 为分辨系数，为了减小 $|Y_0(x) - Y_i(x)|$ 太大而引起的失真，引入 $\rho^{[26]}$ ， ρ 取值范围为 0~1，在本研究中， ρ 取 0.5，此时，灰色关联度大于 0.6，结果较好^[27]。

1.3.4.3 计算灰色关联度

灰色关联度是所有灰色关联系数的算术平均数^[15]，按照式（2）计算。

$$r_i = \frac{1}{n} \sum_{x=1}^n \varepsilon_i(x) \quad (2)$$

式中： r_i 为母序列 Y_0 与子序列 Y_i 之间的灰色关联度； n 为子序列的数据个数， $n=7$ 。

1.3.4.4 数据来源

以电子鼻传感器中的 W5S 传感器作为参照^[28]，分别计算不同谷氨酸添加量样品的相对传感器响应值。传感器响应值的前处理结果如表3所示。

表3 电子鼻传感器的相对响应值

Table 3 Relative response values of electronic nose sensors

样品编号	W1C	W5S	W3C	W6S	W5C	W1S	W1W	W2S	W2W	W3S
1	0.752	1.000	2.289	1.302	0.818	1.797	1.484	1.552	0.848	1.170
2	0.993	1.000	2.975	1.247	0.911	1.504	1.691	1.748	0.842	1.237
3	0.855	1.000	2.701	0.849	0.944	1.497	1.494	1.661	0.968	1.258
4	1.000	1.000	2.667	0.905	0.931	1.561	1.422	1.561	0.966	1.311
5	0.991	1.000	2.738	0.902	0.903	1.523	1.344	1.523	1.062	1.460
6	0.973	1.000	3.034	0.864	0.728	1.331	1.331	1.250	0.728	1.378
7	1.000	1.000	2.947	0.779	0.584	1.205	1.205	1.249	1.410	1.371

1.4 数据处理

采用Origin 2021 和 Excel 2003 软件对数据进行方差分析、主成分分析（principal component analysis, PCA）以及对灰色关联系数和灰色关联度进行函数和数据分析。

2 结果与分析

2.1 肉味香精感官评分

表4 肉味香精感官评分

Table 4 Sensory evaluation of meat flavors

样品编号	肉汤味评分	肉汤味评分	鲜味评分	焦糖味评分	醇厚感评分	总体接受性评分	总分
1	26.48±0.14 ^a	8.75±0.09 ^a	2.48±0.23 ^a	7.70±0.06 ^a	2.92±0.12 ^a	8.44±0.07 ^a	56.78±0.28 ^a
2	28.61±0.88 ^b	10.40±0.23 ^b	7.36±0.28 ^b	9.06±0.15 ^b	4.96±0.20 ^b	8.41±0.09 ^b	68.80±0.91 ^b
3	25.53±0.24 ^c	11.11±0.29 ^c	5.59±0.15 ^c	8.39±0.17 ^c	3.36±0.11 ^c	9.44±0.10 ^c	63.41±0.04 ^c
4	18.36±0.11 ^d	20.65±0.37 ^d	6.51±0.06 ^d	6.95±0.13 ^d	6.04±0.09 ^d	7.27±0.05 ^d	65.78±0.05 ^d
5	14.33±0.36 ^e	25.70±0.35 ^e	7.43±0.14 ^e	5.49±0.09 ^e	7.60±0.16 ^e	6.61±0.18 ^e	67.16±0.63 ^e
6	9.46±0.12 ^f	29.11±0.30 ^f	8.88±0.20 ^f	3.48±0.03 ^f	8.81±0.13 ^f	7.88±0.32 ^f	67.61±1.01 ^f
7	6.55±0.19 ^f	27.09±0.28 ^f	8.32±0.11 ^f	2.13±0.08 ^f	7.34±0.08 ^f	3.19±0.16 ^f	54.61±0.68 ^f

注：同列小写字母不同，表示差异显著 ($P < 0.05$)。

由表4可知，2号样品，即添加3.33 g/100 mL 谷氨酸时，烤肉味、焦糖味评分最高。随着谷氨酸添加量逐渐增加，烤肉味评分显著降低 ($P < 0.05$)，肉汤味评分显著增加 ($P < 0.05$)，当谷氨酸添加量超过10.00 g/100 mL时，肉汤味评分显著降低 ($P < 0.05$)。

当过量加入谷氨酸时，鲜味比较刺鼻，产生一些不愉快的气味。结合烤肉味、肉汤味评分可知，2号样品中的谷氨酸添加量最利于产生烤肉风味，是烤肉风味香精中谷氨酸最佳添加量；6号样品谷氨酸添加量最有利于产生肉汤风味，是肉汤风味香精中谷氨酸最佳添加量。

2.2 肉味香精电子鼻检测结果的PCA

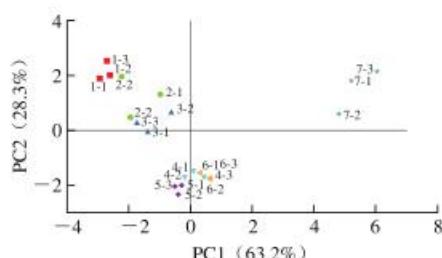


图1 电子鼻检测结果的PCA

Fig. 1 PCA plot of meat flavors based on electronic nose signals data

PCA是对原始数据线性转化的一种分析方法^[29]。为了更直观比较各个组别间的差别，对不同谷氨酸添加量的样本进行PCA。由图1可知，PC1的方差贡献率为63.2%，PC2的方差贡献率为28.3%，累计方差贡献率为91.5%，大于85%，能够代表样品的整体信息^[30]。7个样品大多分布在第1、3、4象限。烤肉风味样品（1、2、3号样品）主要分布在第2象限，并且距离较近，表明它们之间风味相似；肉汤风味样品（4、5、6号样品）主要分布在3、4象限，烤肉、肉汤风味样品之间距离较远，表明烤肉、肉汤风味具有明显差异。7号样品分布在第1象限，距离其他样品较远，与其他样品风味差异明显，这与其感官评分中总分最低相对应（表4），导致它们之间差异的原因可能是谷氨酸添加量较多，产物具有较重的甜味和鲜味，导致综合评分降低。

2.3 肉味香精感官评价与传感器响应值灰色关联度分析

2.3.1 无量纲化处理

将7组样品的感官评价指标设为参考数列^[31]，电子鼻的10根传感器响应值设为比较数列，将子序列与母序列进行灰色关联度分析。首先，采用均值化变换的方法对所有数列进行无量纲化处理^[32]。先求出表3每个传感器响应值的样本均值，再将实际值与该均值相比，结果如表5所示。

表5 无量纲化处理结果
Table 5 Dimensionless processing results

样品编号	W1C	W5S	W3C	W6S	W5C	W1S	W1W	W2S	W2W	W3S
1	0.802	1.000	0.828	1.331	0.984	1.207	1.042	1.030	0.870	0.891
2	1.059	1.000	1.076	1.274	1.096	1.010	1.187	1.161	0.864	0.943
3	0.912	1.000	0.977	0.868	1.135	1.006	1.049	1.103	0.993	0.959
4	1.067	1.000	0.965	0.925	1.120	1.049	0.998	1.036	0.990	0.999
5	1.057	1.000	0.990	0.922	1.086	1.023	0.944	1.011	1.089	1.113
6	1.038	1.000	1.098	0.883	0.876	0.894	0.934	0.830	0.747	1.050
7	1.067	1.000	1.066	0.797	0.703	0.810	0.846	0.829	1.446	1.045

2.3.2 电子鼻响应值与感官指标的灰色关联系数和灰色关联度

7组样品烤肉风味评分两级最大差值55.19，肉汤风味评分两级最大差值58.50；烤肉风味评分两级最小差值27.74，肉汤风味评分两级最小差值30.14，将上述数值依次代入公式（1）可以得出传感器响应值与烤肉风味评分和肉汤风味评分的灰色关联系数，再将灰色关联系数代入公式（2）可以得出电子鼻传感器响应值与感官指标的灰色关联度。

表6 传感器响应值与烤肉风味评分的灰色关联系数和灰色关联度

Table 6 Correlation coefficients and degrees between sensor response values and sensory scores for barbecue-like flavor

样品编号	W1C	W5S	W3C	W6S	W5C	W1S	W1W	W2S	W2W	W3S
1	0.485	0.632	0.501	0.832	0.617	0.925	0.675	0.663	0.528	0.542
2	0.734	0.665	0.758	0.875	0.787	0.676	0.951	0.896	0.546	0.609
3	0.721	0.853	0.814	0.670	0.880	0.863	0.948	0.944	0.840	0.786
4	0.959	0.908	0.843	0.779	0.853	1.000	0.904	0.987	0.889	0.907
5	0.765	0.855	0.872	0.998	0.726	0.816	0.968	0.836	0.722	0.693
6	0.718	0.768	0.650	0.981	0.999	0.955	0.875	0.915	0.773	0.703
7	0.486	0.527	0.486	0.711	0.849	0.696	0.656	0.674	0.336	0.499
灰色关联度	0.695	0.744	0.703	0.835	0.816	0.847	0.854	0.845	0.662	0.677

表7 传感器响应值与肉汤风味评分的灰色关联系数和灰色关联度

Table 7 Correlation coefficients and degrees between sensor response values and sensory scores for broth-like flavor

样品编号	W1C	W5S	W3C	W6S	W5C	W1S	W1W	W2S	W2W	W3S
1	0.438	0.564	0.451	0.943	0.551	0.805	0.600	0.589	0.475	0.487
2	0.793	0.708	0.822	0.783	0.858	0.722	0.950	1.000	0.568	0.642
3	0.707	0.842	0.802	0.655	0.875	0.852	0.941	0.943	0.829	0.773
4	0.925	0.930	0.858	0.789	0.821	0.966	0.926	0.997	0.910	0.929
5	0.824	0.937	0.960	0.894	0.777	0.888	0.941	0.913	0.772	0.737
6	0.604	0.642	0.553	0.795	0.807	0.777	0.720	0.892	0.928	0.593
7	0.499	0.546	0.500	0.763	0.934	0.743	0.695	0.717	0.336	0.514
灰色关联度	0.684	0.738	0.707	0.803	0.803	0.822	0.825	0.864	0.688	0.668

由表6~7可知，电子鼻10根传感器响应值与烤肉、肉汤风味感官评分的灰色关联度，除W1C、W2W、W3S灰色关联度较低外，其余的传感器灰色关联度均在0.700以上。说明烤肉、肉汤风味感官评分与电子鼻响应值之间存在较高的相关性。依据灰色关联度的差异，不同电子鼻传感器对各风味指标的灰色关联度不同，其中与烤肉风味灰色关联度最高的是W1W，灰色关联度为0.854，传感器W1W对硫化物类敏感；与肉汤风味灰色关联度最高的是W2S，灰色关联度为0.864，传感器W2S对醇类、醛酮类敏感。

2.4 肉味香精感官评分与电子鼻传感器响应值的回归模型

由电子鼻传感器响应值和感官评分的灰色关联度分析可得，不同风味、感官品质在其所对应的传感器上的响应值不同。所以，根据灰色关联度的差异可分别建立电子鼻传感器响应值与烤肉评分、肉汤评分之间的相关关系。分别对烤肉风味评分、肉汤风味评分与电