

鸡肉香精最适风味前体 PLSR 分析与研究

何小燕¹, 田洪磊¹, 詹萍^{1,2}, 王晓玲², 杨富彬¹, 雷银凤², 宁孔卯¹, 马友梅¹

(1. 石河子大学食品学院, 新疆石河子 832000) (2. 泰昆帕戈郎食品有限责任公司, 新疆乌鲁木齐 830000)

摘要: 本实验以新疆泰昆鸡肉加工副产物资源鸡脂为原料, 通过酶解和调控氧化技术分别制备酶解、氧化和 3 种不同复合酶解-氧化处理的鸡脂样品, 并以此为前体制备鸡肉香精。描述性感官分析、电子鼻和 GC-MS 分别对上述香精样本进行比较分析。结果表明: 由不同处理获得的鸡脂为前体制备的热反应产物其在鸡肉风味感官属性的呈现和香气组成上均存在显著差异, 温和酶解-氧化(底物浓度 50%、酶活 200 U/g、酶解时间 2 h, 氧化时间 2 h、温度 100 °C、空气量 0.6 L/min) 制备出的鸡肉香精更接近于天然鸡肉味。最后利用 PLSR 对其感官属性与挥发性化合物进行相关性分析。辛醛、(E)-2,4-癸二烯醛、烯丙基正戊基甲醇等与香气强度呈正相关; 仿真度与 2-十一烯醛呈正相关, 肉味与 2-十一烯醛、4-乙基环己醇、壬酸等呈正相关; 烧烤味与苯甲醛、香叶基丙酮、2,4-二叔丁基苯酚呈正相关。

关键字: 鸡脂; 氧化; 酶解, 气相色谱质谱; 偏最小二乘回归

文章编号: 1673-9078(2016)10-268-275

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.10.040

Analysis and Study of the Desirable Precursor of the Chicken Flavor Based on PLSR

HE Xiao-yan¹, TIAN Hong-lei¹, ZHAN Ping^{1,2}, WANG Xiao-ling², YANG Fu-bin¹, LEI Yin-feng²,
NING Kong-luan¹, MA You-mei¹

(1. Food College of Shihezi University, Shihezi 832000, China)

(2. Pagelang Taikun food Co., Ltd, Urumqi 830000, China)

Abstract: Chicken fat-a poultry by product from processing Xinjiang Taikun chicken – was used as the raw material in this experiment, and enzymatic hydrolysis and controlled thermal oxidation were adopted to prepare enzymatic hydrolyzed chicken fat samples (CFS), oxidized CFS, and three other CFSs using three different combinations of enzymatic hydrolysis and controlled thermal oxidation. The prepared CFSs were used as the precursors for the preparation of Maillard chicken flavors (MCFs). These MCFs were compared by descriptive sensory analysis (DSA), electronic nose (E-nose), and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results demonstrated that the MCFs prepared from the CFSs obtained from different treatments showed significant differences in sensory attributes and flavor composition. The MCF prepared using an enzymatic hydrolysis-mild thermal oxidation method (substrate concentration: 50%, enzymatic activity: 200 U/g chicken fat, reaction time: two hours, oxidation time: two hours, oxidation temperature: 100 °C, flow of air: 0.6 L/min) possessed a flavor very close to the natural chicken flavor. Finally, partial least squares regression (PLSR) was used to analyze the correlation between sensory attributes and volatile compounds of MCFs. The results revealed that octanal, (E,E)-2,4-decadienal, and allyl n-amyl carbinol, amongst others, were positively correlated with aroma intensity; the simulation degree was positively associated with 2-undecenal; meat flavor was also correlated to 2-undecenal, 4-ethylcyclohexanol, and nonanoic acid; barbecue flavor was correlated to benzaldehyde, geranyl acetone, and 2,4-di-*tert*-butylphenol.

Key words: chicken fat; oxidation; enzymatic hydrolysis; gas chromatography mass spectrometry; partial least squares regression

收稿日期: 2015-11-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31460408); 乌鲁木齐高新技术产业开发区创新基金项目(CXJJ2014004); 石河子大学结对子项目 (SDJDZ201517); 中国博士后面上基金项目

作者简介: 何小燕 (1992-), 女, 硕士在读, 研究方向: 食品风味化学

通讯作者: 田洪磊 (1979-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 功能食品与食品配料; 詹萍 (1981-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品风味化学

肉类风味基于受热状态的存在而促发, 其形成机理较为复杂, 是多种反应产物的综合呈现, 其中脂质氧化降解、Maillard 反应以及脂质-Maillard 间的协同作用被公认为是肉类风味形成的重要反应。脂质在加热过程中发生氧化降解, 会生成一系列低分子量的醛类、酮类、羧酸、呋喃和内酯等挥发性化合物, 这些物质具有极低的风味阈值: 一方面, 对于肉类风味的

呈现具有重要的作用,如 1-辛烯-3-醇具有蘑菇的清香,对于肉味具有一定的修饰性,可加强对肉味的感知度;另一方面,脂质氧化降解形成的醛类、酮类和羧酸等含羰基的化合物在反应过程中,作为肉类风味前体物质与其它 Maillard 反应的中间体存在竞争机制,从而改变了 Maillard 反应的原有途径,促使新的芳香性化合物的产生^[1]。

然而,近期研究发现,高温氧化脂肪在热反应过程中赋予肉类特征风味的同时,也存在部分热反应产物油脂味过重以及脂肪在高温氧化过程中存在的安全隐患等问题。与单纯的脂肪氧化相比,脂肪先经适度酶解后再氧化,即使在较低的温度条件下氧化,亦可生成大量的与高温氧化脂类类似的肉类风味前体物质,同时可有效避免脂肪单纯高温氧化过程中有害成分的随机产生。

本文在前期研究基础上^[2],采用不同处理方式(酶解、氧化、酶解-氧化技术)制备获得鸡脂样本,并以此为前体通过参与 Maillard 热反应获得鸡肉香精,利用描述性感官评价、电子鼻技术和 GC-MS 对反应产物进行综合分析。同时结合偏最小二乘回归方法了解各指标间的相关性,确定 Maillard 反应的最适前体,深入了解不同工艺参数对鸡肉香精主要感官质量指标的贡献程度,以期开发出气味逼真、模拟度高的产品。

1 材料与方 法

1.1 材料与设备

鸡脂:新疆泰昆帕戈郎食品有限责任公司;脂肪酶($\geq 30 \mu\text{g}/\text{mg}$):合肥博美生物科技有限责任公司;食

品级 D(+)-木糖、L-半胱氨酸、I+G: 枣庄蓝健食品添加剂有限公司;其它试剂均为国产分析级,国药集团化学试剂有限公司。

JS30-230 多功能搅拌机:浙江苏泊尔股份有限公司;MA 110 型电子分析天平:上海第二天平仪器厂;722 光栅分光光度计:上海第三分析仪器厂;ACO-003-电磁式空气泵:广东日升集团有限公司;pH 计(PHS-W):上海般特仪器有限公司;DF-101S 焦热式恒温磁力搅拌器:上海梅香仪器有限公司;高压反应瓶:上海有机化学研究所定制;SPME 萃取装置(75 μm CAR/PDMS 萃取头):美国 Supelco 公司;气相色谱质谱联用仪(SCION SQ 456-GC/MS):美国 BRUKER 公司;电子鼻(Fox 4000 传感器,配有 Heracles 电子鼻指纹分析系统):法国 Alpha MOS 公司。

1.2 鸡脂样品的制备 (CFS)

称取精炼鸡脂(50.0 g)于磷酸缓冲液中(pH=7.0),加入指定酶量,配制成不同底物浓度、不同加酶量的鸡脂酶解液,于 40 $^{\circ}\text{C}$ 下进行酶解反应。待反应结束后于 90 $^{\circ}\text{C}$ 热水中灭酶 5 min,迅速冷却后-18 $^{\circ}\text{C}$ 下冷藏待用,此样品为单纯酶解样品(CFS1);将精炼鸡脂或酶解鸡脂的反应体系(50.0 g)分别置于装有转子、导气管、水银温度计和回流冷凝管的 250 mL 的四口烧瓶中适当调整油浴的温度略高于指定温度,在磁力搅拌器上进行缓慢加热搅拌,待鸡脂完全融化,中心温度达到指定温度时,开启气泵通入空气并开始计时。待反应结束后,置于冰浴中迅速冷却,即分别获得单纯氧化鸡脂样本(CFS2)和酶解-氧化鸡脂样品(CFS3-5)。鸡脂样品(CFS)的制备如表 1 所示。

表 1 鸡脂样品制备及化学指标的测定

Table 1 Preparation of chicken fat samples and determination of the chemical indicators

| 编号 | 底物浓度 /% | 酶活 / (U/g) | 酶解时间 /h | 氧化时间 /h | 氧化温度 / $^{\circ}\text{C}$ | 空气流速 / (L/min) | PV / (meq/kg) | AV / (mg KOH/g) | p-AV |
|------|---------|------------|---------|---------|---------------------------|----------------|---------------|-----------------|-------|
| CFS1 | 50 | 200 | 2 | - | - | - | 34.05 | 7.68 | 27.96 |
| CFS2 | - | - | - | 2 | 120 | 0.3 | 12.68 | 4.49 | 19.84 |
| CFS3 | 50 | 200 | 2 | 1 | 80 | 0.4 | 57.99 | 13.58 | 39.42 |
| CFS4 | 50 | 200 | 2 | 2 | 100 | 0.6 | 79.05 | 18.73 | 74.87 |
| CFS5 | 50 | 200 | 2 | 3 | 120 | 0.8 | 65.89 | 24.31 | 77.62 |

注: CFS1 为单纯酶解鸡脂样本; CFS2 为单纯氧化鸡脂样本; CFS3-5 则为温和酶解-调控氧化处理的 3 个不同氧化状态的鸡脂样本(所用酶解条件一致,此部分主要考察酶解过后氧化对其产生的影响)。

1.3 热反应鸡肉香精的制备(MCF)

在课题组前期研究的基础上^[2],对其进行适度改进,主要配方和操作如下:以 CFS(0.6 g)为反应前体,加入 L-半胱氨酸 0.12 g、I+G 0.01 g 和 D(+)-木糖 1.08

g,将上述物质混合溶解于 10.0 g 水中,同时将 pH 调整为 7.0,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 35 min 后,立即取出于冰浴中冷却至室温,即为 MCF 样品。

1.4 热反应鸡肉味香精感官评价(DSA)

感官评价方法采用描述性感官分析,具体操作参见文献^[3,4]。由4男4女,年龄在20~30岁的8名感官评价人员对制备的热反应鸡肉香精进行感官评分。为确保感官评定的准确性,在评定之前,首先对感官评定人员进行相应的培训,要求能够较好的区分鸡肉特征香气化合物并建立统一的评定标准。经过大量预实验确定产品评定的感官属性包括香气强度、仿真度、肉味、蒸煮味、烧烤味和异味。正式的感官评价在 25 ± 2 °C下使用十点评法进行,其中“1”代表该感官属性强度较弱或不存在,“10”则代表该感官属性呈现较强趋势,每位感官评价人员重复评定三次。

1.5 电子鼻检测

准确量取1.0 g MCF样品,快速地置于10 mL顶空瓶中,加盖密封。为了保证电子鼻测量数据的稳定性和精确度,在监测之前要进行预热。将样品置于电子鼻自动进样器的保温区域(60 °C)平衡5 min后进行检测。电子鼻分析条件如下:注射速度150 mL/min,注射体积1500 μ L,注射时间10 s,获取时间120 s,载气采用合成干燥空气。

1.6 GC-MS 分析样品中的挥发性风味物质

SPME萃取:取5.0 g左右鸡脂样品置于15 mL顶空瓶中,同时加入3 μ L的2-辛醇(0.1 μ g/ μ L)做为内标,将老化后的75 μ m CAR/PDMS萃取头插入样品瓶顶空部分,于50 °C吸附30 min,吸附后的萃取头取出后迅速插入GC进样口,于250 °C解吸7 min,同时启动仪器采集数据。

色谱条件:采用DB-WAX毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m),载气为He,流速为0.9 mL/min。色谱柱起始柱温为40 °C(初始时间3 min),以5 °C/min升到90 °C,然后以10 °C/min升到230 °C,保持7 min。进样口温度230 °C,无分流进样,检测器温度为:

250 °C;质谱条件:电离方式为eV,电子能量70 eV,发射电流80 μ A,离子源温度为200 °C,接口温度为250 °C,检测器电压1000 V。

定性定量分析:挥发性化合物样品色谱图中各个峰特征离子与NIST和WILEY数据库中已知化合物质谱数据进行比对,选取相似度(SI)和逆检索相似指数(RSI)>800的物质,同时结合文献中相对保留指数(Kovats Index, KI)进行确定。KI指数采用一系列正构烷烃(C₆-C₂₆)计算,具体计算方法见公式(1):

$$KI(x) = 100n + \frac{RT(x) - RT(n)}{RT(n+1) - RT(n)} \times 100 \quad (1)$$

式中:KI(x)为x峰相对保留指数;RT(x)、RT(n+1)、RT(n)分别代表组分及碳数为n、n+1正构烷烃的保留时间(min);n,碳原子数。

采用内标法(2-辛醇)对样品中的挥发性化合物进行定量分析,根据被测化合物和内标物相应的色谱峰面积之比,计算被测组分的相对含量,具体计算方法见公式(2):

$$F_i(\text{ng/g}) = \frac{P_i}{P_{\text{内标}}} \times C_{\text{内标}} \times 1000/m \quad (2)$$

式中:F_i为i峰相对含量;P_i、P_{内标}分别为i峰和内标峰峰面积;C_{内标}为内标物质含量(μ g);m为样品质量(g)。

1.7 数据统计分析方法

数据采用WPS、SPSS 18.0和Unscrambler 9.7进行处理,所有数据均进行3次平行试验。

2 结果与讨论

2.1 MCF样品的感官评定(DSA)

将MCF样品按上述六个属性(香气强度、仿真度、肉味、蒸煮味、烧烤味、异味)进行多重感官分析,感官评定结果如表2所示。

表2 MCF样品的感官分析评定结果

Table 2 Results of sensory analysis of MCF samples

| MCF | 香气强度 | 仿真度 | 肉味 | 蒸煮味 | 烧烤味 | 异味 |
|------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| MCF0 | 5.88 \pm 0.79 ^a | 5.90 \pm 0.67 ^a | 5.81 \pm 0.37 ^a | 4.81 \pm 0.84 ^d | 5.00 \pm 0.80 ^e | 3.06 \pm 0.78 ^f |
| MCF1 | 6.81 \pm 0.84 ^b | 7.06 \pm 0.78 ^c | 7.13 \pm 0.74 ^b | 6.44 \pm 0.90 ^e | 4.56 \pm 0.82 ^d | 2.94 \pm 0.73 ^e |
| MCF2 | 7.06 \pm 0.82 ^c | 6.76 \pm 0.88 ^b | 7.44 \pm 0.78 ^c | 3.88 \pm 0.83 ^c | 5.88 \pm 0.83 ^f | 2.63 \pm 0.58 ^c |
| MCF3 | 8.94 \pm 0.82 ^f | 7.88 \pm 0.83 ^e | 9.00 \pm 0.93 ^f | 3.38 \pm 0.74 ^a | 4.00 \pm 0.76 ^b | 1.88 \pm 0.64 ^a |
| MCF4 | 8.69 \pm 0.70 ^e | 8.06 \pm 0.62 ^f | 8.69 \pm 0.70 ^e | 3.44 \pm 0.90 ^a | 3.69 \pm 0.88 ^a | 2.00 \pm 0.53 ^b |
| MCF5 | 8.44 \pm 0.86 ^d | 7.38 \pm 0.95 ^d | 8.56 \pm 0.50 ^d | 3.69 \pm 0.88 ^b | 4.13 \pm 0.83 ^c | 2.75 \pm 0.89 ^d |

注: MCF1-5分别代表CFS1-5参与热反应后制成的样品。MCF0为未添加鸡脂的空白样品。同列中数据的不同上标字母代表有显著性差异($p \leq 0.05$)

从表 2 中可以看出, 添加不同处理方式 CFS 样本制备出的热反应香精在感官上均存在显著差异 ($p < 0.05$), 其中鸡肉的香气强度差值为 3.06、仿真度 3.10、肉味 3.19、蒸煮味 3.06、烧烤味 2.19、异味 1.18, 表明添加不同处理方式的前体物质为基料对后续的热反应有很大的影响。MCF0 是未添加鸡脂的空白样本, 在感官属性上具有较弱的香气强度(5.88)、仿真度(5.90)和肉味(5.81), 却呈现出相对较强的不良风味, 如蒸煮味(4.81)、烧烤味(5.00)和异味(3.06)。以单纯酶解和单纯氧化 CFS 为前体制备获得的 MCF1 和 MCF2 样本与 MCF0 相比, 蒸煮味和异味明显降低, 而在香气强度、仿真度和肉味属性上则在一定程度上有所提升。MCF3-5 为温和酶解条件下不同氧化状态的 CFS 为前体制备的热反应产物, 与空白 MCF0 样本、单纯酶解 MCF1 样本和单纯氧化 MCF2 样本相比, MCF3-5 在香气强度、仿真度、肉味上均有所提高, 在异味上有所下降, 同时呈现相对较弱的烧烤风味, 表明经酶解再氧化后的鸡脂作为前体参与热反应有助于肉类风味的整体呈现。与此同时, 评定中还发现, 在相同酶解条件下采用不同氧化条件处理的 CFS 样品经热反应所得到的样本 MCF3-5 在感官上也有明显的差别。MCF5 在香气强度、仿真度、肉味上均低于 MCF3 和 MCF4, 却在烧烤味、蒸煮味和异味上略高。这可能是由于 MCF5 样品氧化温度过高所导致。然而对比 MCF3 和 MCF4 可发现, MCF4 在仿真度上高于 MCF3。表明经酶解再氧化的鸡脂即使在较低温度以及较短的时间内也有利于良好风味的呈现。这一结果与钟秋^[5]研究较为一致, 即酶法氧化更高效省时, 亦可制备出鸡肉香味浓郁的肉味香精。综上所述, 酶解-氧化样品 MCF4 的风味较佳。

2.2 电子鼻分析 (E-nose)

E-nose 技术可对样品的整体气味进行感知识别, 并对其香气物质进行整体评价。为了检验制备的 MCF 样本间的显著差异性并确保感官评定的准确性, 对上述 6 个 MCF 样品 E-nose 的 18 个电极响应值进行了 PCA 分析, 实验结果见图 1 所示。

表 3 MCF 样品的 GC-MS 分析

Table 3 Volatile compounds in different MCF samples measured by GC-MS

| 编号 | 化合物 | RT/min | KI ^[7,8] | 相对含量/(ng/g) | | | | | |
|----|-----|--------|---------------------|-------------|-------|------|-------|-------|-------|
| | | | | MCF0 | MCF1 | MCF2 | MCF3 | MCF4 | MCF5 |
| 1 | 甲苯 | 6.265 | 1037 | 2.35 | 3.68 | 2.63 | 2.68 | 2.58 | 2.16 |
| 2 | 戊醛 | 4.987 | 978 | - | 1.67 | 0.70 | 0.72 | - | - |
| 3 | 己醛 | 7.259 | 1078 | 3.56 | 43.89 | 7.70 | 19.32 | 53.22 | 89.44 |

转下页

PCA 分析中 PC1 和 PC2 方差贡献率分别为 94% 和 4%, 累积方差贡献率已经达到 98%, 基本包含了全部的变量信息。由图 1 可以看出, 以 PC1 的 0 坐标轴为界限, 6 个样品分别分布于 PC1 的两侧, 其中 MCF0 (未添加鸡脂的空白样品)、MCF1(添加单纯酶解 CFS 样本)和 MCF2(添加单纯氧化 CFS 样本)均位于图 1 的左侧部分, 而 MCF3-5 (添加酶解-氧化鸡脂制备的热反应鸡肉香精)则位于载荷图的右侧, 表明以空白 CFS0、单纯酶解 CFS1 和单纯氧化 CFS2 为前体制备的 MCF 样本与温和酶解-氧化 MCF 样品在整体风味上呈现明显的差异性。与此同时, 分析中还发现在保持酶解条件一致而改变其氧化条件时, MCF 样本随着氧化程度的适度提高, 沿着 PC1 轴依次从左向右进行延伸, 表明 E-nose 对于 MCF 样本的细微改变灵敏度较强。此外, 由图 1 中还可看出各个样品具有较好的重现性。上述结果与感官分析结果较为一致(表 2), 即空白样品 MCF0 与其余样品在各项感官指标上存在显著差异, 表明电子鼻可以很好地对样本进行快速鉴定。

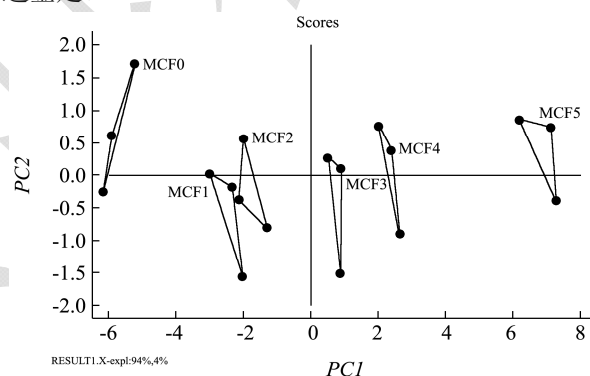


图 1 MCF 样品的电子鼻分析结果

Fig.1 Electronic nose analysis results for the MCF samples

2.3 GC-MS 分析

对不同 MCF 样品中挥发性化合物进行 GC-MS 分析鉴定, 共检出 92 种化合物。因烷烃的风味阈值较高^[6], 对风味形成的贡献作用不大, 因此不再做过多的考虑。在此, 我们只针对至少同时在两个样品中存在化合物进行了分析, 结果见表 3 所示。

接上页

| | | | | | | | | | |
|----|----------------|--------|------|-------|-------|------|-------|-------|--------|
| 4 | 庚醛 | 9.815 | 1180 | - | 8.63 | - | 3.53 | 16.16 | 15.05 |
| 5 | 辛醛 | 12.365 | 1282 | 0.96 | 6.85 | 1.23 | 2.68 | 10.17 | 11.14 |
| 6 | 壬醛 | 14.659 | 1386 | 1.97 | 9.61 | 1.87 | 3.41 | 10.99 | 14.81 |
| 7 | 癸醛 | 16.496 | 1489 | 0.07 | 0.84 | 0.29 | 0.39 | 0.19 | - |
| 8 | (E)-2-庚烯醛 | 13.172 | 1317 | 0.36 | 5.15 | 1.09 | 1.63 | - | 10.50 |
| 9 | (E)-2-辛烯醛 | 15.319 | 1421 | - | 1.50 | 0.12 | 0.38 | 2.09 | - |
| 10 | (Z)-6-壬烯醛 | 17.089 | 1527 | - | - | - | 0.13 | 0.75 | 2.54 |
| 11 | 2,4-癸二烯醛 | 20.656 | 1801 | 0.19 | - | 0.20 | - | - | - |
| 12 | 2-十一烯醛 | 19.987 | 1744 | - | - | - | 0.27 | 1.41 | 2.78 |
| 13 | (E,E)-2,4-癸二烯醛 | 20.374 | 1802 | - | 4.03 | - | 0.60 | 8.85 | 23.75 |
| 14 | 苯甲醛 | 16.857 | 1513 | 0.33 | 0.33 | 0.33 | 0.21 | - | - |
| 15 | 4-二甲基苯甲醛 | 20.711 | 1806 | 1.20 | - | 0.32 | - | - | - |
| 16 | 丁醇 | 8.987 | 1149 | 0.34 | 0.59 | 0.26 | 0.37 | 0.48 | - |
| 17 | 戊醇 | 11.53 | 1250 | 1.56 | 38.63 | - | 14.95 | 37.35 | 36.70 |
| 18 | 己醇 | 13.887 | 1351 | 0.51 | 6.71 | 0.71 | 2.99 | 11.00 | 8.53 |
| 19 | 庚醇 | 15.795 | 1449 | 2.38 | 25.37 | 2.01 | 7.40 | 40.72 | 55.45 |
| 20 | 辛醇 | 17.387 | 1549 | 2.70 | 16.61 | - | 3.87 | 28.69 | 35.25 |
| 21 | 1-辛烯-3-醇 | 15.694 | 1443 | - | 57.75 | 3.96 | 13.45 | - | 105.45 |
| 22 | (E)-2-辛烯-1-醇 | 18.152 | 1601 | 0.09 | 2.17 | 0.03 | 0.62 | 2.68 | 6.61 |
| 23 | 4-二甲基环己醇 | 16.652 | 1468 | 1.2 | 27.68 | - | 3.80 | 37.73 | 68.63 |
| 24 | 2-十二烯醛醇 | 19.957 | 1742 | 0.19 | 0.83 | - | - | - | - |
| 25 | 4-乙基环己醇 | 17.605 | 1563 | - | 0.87 | 0.44 | 2.01 | 1.95 | 3.47 |
| 26 | 丙基正戊基甲醇 | 18.621 | 1636 | - | 3.01 | - | 0.95 | 2.20 | 0.73 |
| 27 | 十三醇 | 18.951 | 1661 | - | - | - | - | 0.61 | 1.44 |
| 28 | 3-乙基环戊酮 | 13.318 | 1323 | - | 1.64 | - | 0.31 | 1.71 | 2.23 |
| 29 | 2,3-辛二酮 | 18.492 | 1650 | - | - | - | 0.48 | 0.59 | - |
| 30 | 2-辛酮 | 12.297 | 1279 | 0.92 | 1.00 | 0.93 | 0.73 | 1.29 | 1.50 |
| 31 | 香叶基丙酮 | 21.123 | 1844 | 0.15 | - | 0.10 | - | - | - |
| 32 | 辛酸 | 23.321 | 2056 | - | - | - | 1.39 | 5.96 | 1.41 |
| 33 | 壬酸 | 24.407 | 2166 | - | - | - | - | 0.94 | 0.94 |
| 34 | 己酸乙基酯 | 18.806 | 1650 | - | 4.43 | - | - | 10.16 | 10.18 |
| 35 | 1-甲基萜 | 21.19 | 1850 | 0.33 | - | 0.36 | - | - | - |
| 36 | 4-二叔丁基苯酚 | 25.553 | 2292 | 0.38 | - | 0.13 | - | - | - |
| 37 | 吡啶 | 9.804 | 1181 | 2.70 | - | 2.80 | - | - | - |
| 38 | 2-丁基吡啶 | 17.691 | 1569 | 0.08 | 0.51 | - | 0.45 | 1.61 | 1.23 |
| 39 | 2-戊基咪喃 | 10.967 | 1226 | - | - | 0.14 | 0.35 | 0.53 | - |
| 40 | 糠(基)硫醇 | 15.402 | 1425 | 1.58 | 1.15 | 1.09 | 1.29 | 5.57 | - |
| 41 | 喃甲醛(糠醛) | 15.893 | 1454 | 10.67 | 18.00 | - | 17.13 | 46.91 | - |
| 42 | 2-甲基吡嗪 | 11.838 | 1261 | - | - | - | 0.20 | 0.30 | - |
| 43 | 噻唑 | 11.425 | 1243 | - | 0.21 | - | 0.14 | - | - |
| 44 | 2-乙酰基噻唑 | 18.652 | 1638 | - | 0.36 | - | 0.30 | - | - |

对比前期研究发现^[9], 在未参与热反应的样品中检测到的 16 种化合物(甲苯、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、(E)-2-庚烯醛、(Z)-6-壬烯醛、苯甲

醛、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、1-辛烯-3-醇、己酸乙基酯)在 MCFs 样品中均被检测到。可能是因为这些化合物只是脂肪氧化所生成, 或是参与热反应后种

类并没有发生改变。有研究^[10]表明 1-辛烯-3-醇是脂肪氧化的产物，是由花生四烯酸氧化生成，具有肉的特征风味；苯甲醛可能是脂肪氧化连同氨基酸 Strecker 降解阶段所共同形成的产物。

六个 MCFs 样品在含量的变化上存在很大差异。未添加脂肪的空白样品 MCF0 含量为 36.7 ng/g，添加单纯酶解和单纯氧化鸡脂的 MCF1 和 MCF2 含量分别为 293.7 ng/g、29.44 ng/g，添加酶解-温和氧化鸡脂的 MCF3-5 样品的含量分别为 108.78 ng/g、345.09 ng/g、511.92 ng/g。经对比发现，添加酶解-温和氧化鸡脂的 MCF3-5 在含量上远高于空白样品。而单纯氧化样品 MCF2 反应产物的含量却低于空白样品，可能是由于脂肪经氧化形成的大量的醛，醛作为中间体，在 Maillard 体系中竞争结合氨基酸的 Strecker 降解产物 H₂S 发生反应，从而打破原有物质的形成途径，生成了新的物质^[11]。MCF0 中的醛含量普遍较低，己醛 3.56 ng/g，壬醛 1.97 ng/g，辛醛 0.96 ng/g。而在 MCF5 中的含量却高达 89.44 ng/g、14.81 ng/g、11.14 ng/g。Tikk^[12]和 Mottram^[13]的研究都表明，醛在一定浓度范围内能够提供肉味的特殊香气，在浓度过高时则会产生类似于陈腐、酸臭的异味（尤其是不饱和醛）。这与感官评定的结果也较为一致，未添加脂肪的 MCF0 号样品在整体感官属性上的评分均较低，而 MCF5 在感官属性异味上的分值偏高。

Strecker 降解是 Maillard 反应中最重要的反应之一。糠醛是脱氧糖酮脱水形成的呋喃型化合物；而吡啶、呋喃、硫醇、吡嗪、噻唑等在本实验中检测到的包含氮、氧、硫的杂环化合物就是在此阶段经氨基酸和碳水化合物的缩合反应产生的不稳定性碎片之间的相互作用形成。2-甲基吡嗪具有烘烤、类似坚果的风味特征；2-丁基吡啶和呋喃甲醛在 MCF0 中的含量仅为 0.08 ng/g、10.67 ng/g，而在 MCF4 中的含量为 1.61 ng/g、46.91 ng/g。这与 Yang^[14]的研究结果较为相似，添加氧化脂肪可能会导致 Maillard 产物的变化（含氧杂环化合物的生成）。正可能是因为这些杂环化合物的产生使得酶解-氧化样品（MCF3-MCF5）在整体风味的协调上明显高于空白样品（MCF0）。

2.4 PLSR 相关性分析

为了明晰 MCFs 样品、化合物及感官属性之间的关系，采用 PLSR 对其进行了相关性分析。建立的 PLS2 模型总共有三个主成分，结果如图 2 所示。

从图 2a 和 b 中可以看出，所有变量均位于内外椭圆之间，表明它们都能很好的被该模型所解释。沿着 PC1 轴方向分布的变量可以解释不同的样品及感官属

性变量。以 PC1 轴 0 坐标为界限，样品 MCF0、MCF1、MCF2 和感官属性烧烤味、异味、蒸煮味位于坐标轴的左侧，酶解-氧化样品（MCF3-5）和其余感官属性位于坐标轴右侧。图中距离越近，说明此感官与样品之间的相关性越强。同时，对比 MCF3、MCF4、MCF5 可以看出，MCF4 距离仿真度、香气强度及肉味较近，说明 MCF4 的风味在整体协调性上较好，这与 DSA（表 2）和 E-nose（图 1）的结果都较为一致。

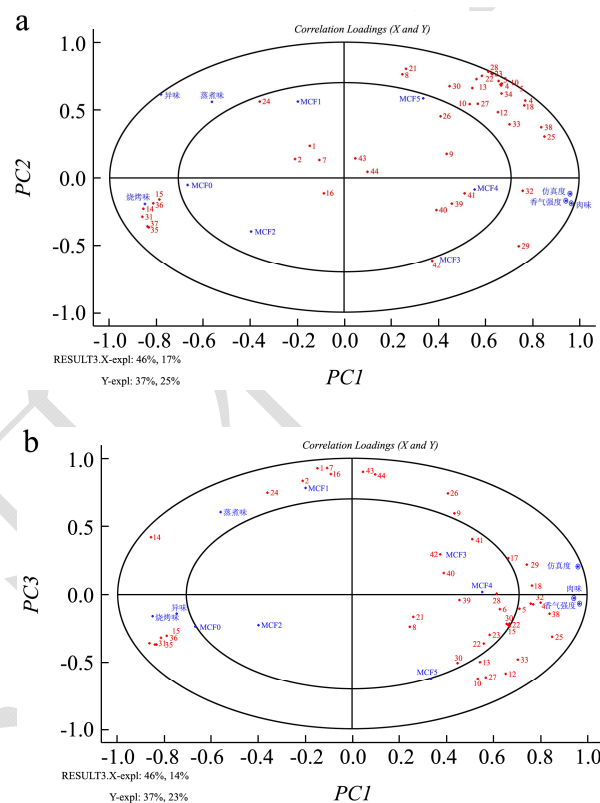


图 2 MCFs 样品感官评价及化合物之间的 PLSR 分析
Fig.2 Sensory evaluation of MCFs and PLSR analysis of volatile compounds

注：a, PC1-PC2; b, PC3-PC1。

为了进一步研究化合物对感官属性的显著影响，建立了 PLS1 模型，用于说明单个感官属性与化合物之间的相关性。图中白色空心部分的 X 变量为对 Y 变量具有显著影响的物质，是根据 jack-knife 不确定度检验计算而得出的。结果如图 3 所示。

从图中可以看出，与其它感官属性不同，异味和蒸煮味没有与其显著相关的化合物，一方面可能是因为感官评价的主观性和复杂性，另一方面是因为实验中所采取的酶解或氧化工艺都较为温和，且大量研究^[1,13]都表明肉香味是脂肪参与美拉德反应后生成的主要特殊香气。辛醛、(E)-2,4-癸二烯醛、烯丙基正戊基甲醇、壬酸、2-戊基呋喃与香气强度呈显著正相关，与 2,4-二甲基苯甲醛呈负相关，可解释 95% 的变量。

仿真度与 2-十一烯醛呈正相关, 与 2,4-癸二烯醛、苯甲醛、1-甲基萘呈负相关, 可解释 89%的变量。肉味与 2-十一烯醛、4-乙基环己醇、壬酸、2-丁基吡啶呈正相关, 与苯甲醛呈负相关, 解释方差为 91%。烧烤味与苯甲醛、香叶基丙酮、2,4-二叔丁基苯酚呈正相关与庚醛、2-十一烯醛、4-乙基环己醇呈负相关, 方差为 84%, 可解释大部分的变量。辛醛、(E)-2,4-癸二烯醛、2-十一烯醛等醛类物质对感官的贡献作用上文已提出, 此处不做过多解释。田怀香^[15]和 Maga^[16]都曾报道了 2-戊基呋喃对肉味的贡献作用, 在田怀香的研究中发现五种不同水解度的鸡肉香精中均存在 2-戊基呋喃, 说明 2-戊基呋喃与鸡肉味密切相关; Maga 在牛肉和脂肪中检测出了 2-戊基呋喃, 进一步的说明 2-戊基呋喃是典型的肉味、脂肪特征香气物质。

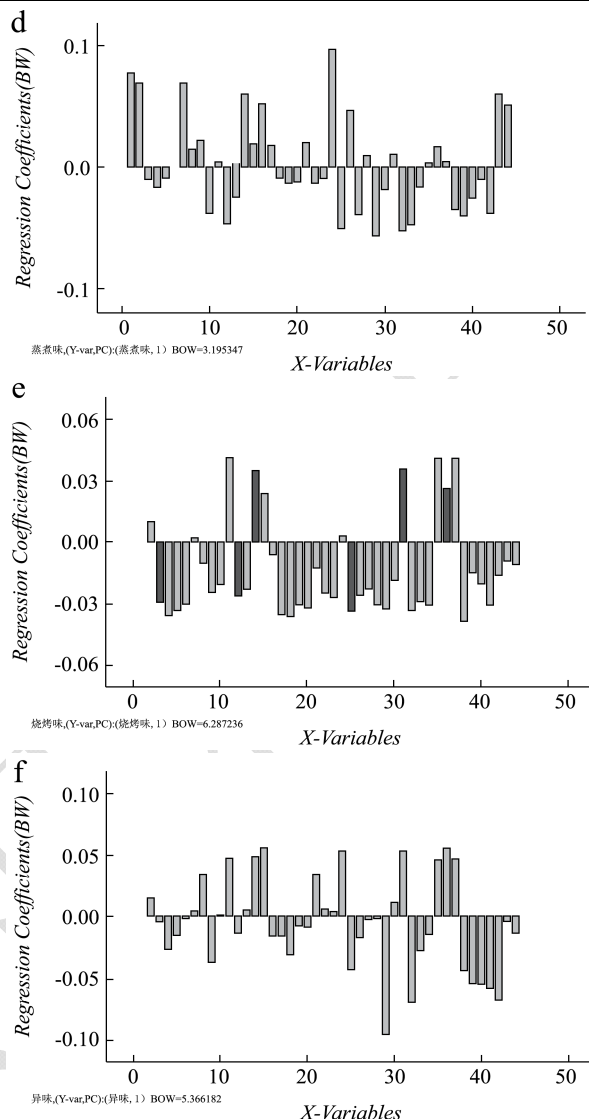
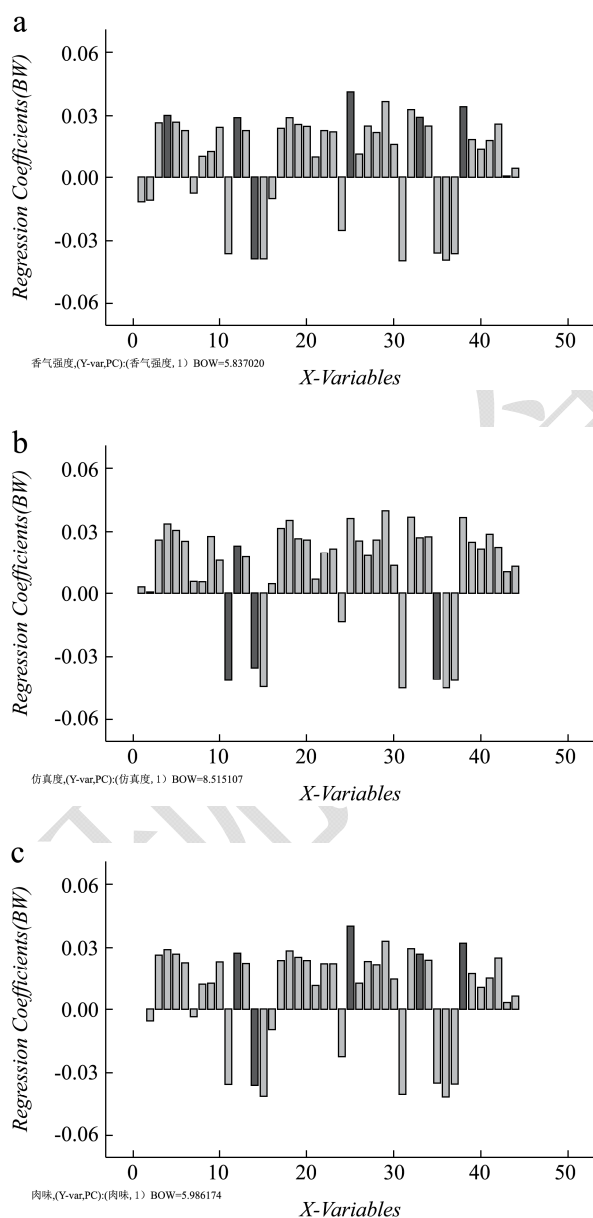


图 3 MCFs 中化合物与感官属性的显著性分析
Fig.3 Significance analysis indications for the volatile compounds (X-matrix) and sensory attributes (Y-matrix) from MCFs

注: a, 香气强度; b, 仿真度; c, 肉味; d, 蒸煮味; e, 烧烤味; f, 异味。

3 结论

通过感官评定、电子鼻、GC-MS 等多元统计学手段对比不同处理方式的鸡脂为反应前体的热反应香精, 证实了酶解-氧化鸡脂在热反应过程中对于鸡肉特征风味的呈现具有重要作用。描述性感官评分结果显示以不同前处理方式的鸡脂为基料制备的香精在其中一个或几个感官属性上较强, 其中酶解-氧化样品 MCF4 整体风味较佳。电子鼻结合 PCA 分析结果表明样品间存在较大差异, 电子鼻可对不同的样品进行良好区分。利用 PLSR 结合样品的感官、挥发性物质进

行了相关性分析,再次表明酶解-氧化样品 MCF4 具有良好的风味,并且筛选出了与某一个感官属性呈强烈正相关的化合物。综上所述,添加温和酶解-调控氧化鸡脂,尤其是 MCF4 作为前体物的存在会使得鸡肉香精样品的香味在整体具有明显提高且更接近于天然鸡肉香味。同时,感官结合电子鼻、GC-MS 等多元统计手段可对热反应鸡肉香精实施良好的检测。

参考文献

- [1] Farmer L J, Mottram D S, Whitfield F B. Volatile compounds produced in Maillard reactions involving cysteine, ribose and phospholipid [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1989, 49(3): 347-368
- [2] 张继贤,程卫东,田洪磊,等.鹰嘴豆蛋白酶解物美拉德风味肽制备工艺的研究[J].*食品科技*,2015,5:79-84
ZHANG Ji-xian, CHENG Wei-dong, TIAN Hong-lei, et al. Study on flavor peptides by maillard reaction from chickpea protein hydrolysates [J]. *Food Science and Technology*, 2015 5: 79-84
- [3] Murray J M, Delahunty C M, Baxter I A. Descriptive sensory analysis: Past, present and future [J]. *Food Research International*, 2001, 34(6): 461-471
- [4] Ni H, Hong P, Ji H F, et al. Comparative analyses of aromas of fresh, naringinase-treated and resin-absorbed juices of pummelo by GC-MS and sensory evaluation [J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2015, 30(3): 245-253
- [5] 钟秋.用酶催化氧化鸡脂-热反应制备肉香味的研究[D].北京工商大学,2009
ZHONG Qiu. Study on oxidation of chicken flavor fat enzymatically and thermal reaction to prepare meat flavor [D]. Beijing Technology and Business University, 2009
- [6] Chung H Y, Cadwallader K R. Volatile components in blue crab (*Callinectes sapidus*) meat and processing by-product [J]. *Journal of Food Science*, 1993, 58(6): 1203-1207
- [7] Song S, Zhang X, Hayat K, et al. Formation of the beef flavour precursors and their correlation with chemical parameters during the controlled thermal oxidation of tallow [J]. *Food Chemistry*, 2011, 124(1): 203-209
- [8] Xie J, Sun B, Zheng F, et al. Volatile flavor constituents in roasted pork of mini-pig [J]. *Food Chemistry*, 2008, 109(3): 506-514
- [9] 何小燕,田洪磊,詹萍,等.基于 PCA 模式不同处理方式鸡脂挥发性成分与化学指标相关性研究[J].*中国油脂* 2016,41(4):41-45
HE Xiao-yan, TIAN Hong-lei, ZHAN Ping, et al. The research of the correlation between chicken fat by different treatments and the chemical index based on PCA [J]. *China Oils*, 2016, 41(4): 41-45
- [10] 史孝霞.牛脂酶解-温和加热氧化形成特征风味前体的研究[D].无锡:江南大学,2013
SHI Xiao-xia. Formation of characteristic flavor precursors via enzymatic hydrolysis-mild thermal oxidation of tallow [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013
- [11] 张晓鸣.食品风味化学[M].北京:中国轻工业出版社,2009
ZHANG Xiao-ming. Food flavor chemistry [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2009
- [12] Tikik K, Haugen J E, Andersen H J, et al. Monitoring of warmed-over flavour in pork using the electronic nose-correlation to sensory attributes and secondary lipid oxidation products [J]. *Meat Science*, 2008, 80(4): 1254-1263
- [13] Mottram D S. Flavour formation in meat and meat products: a review [J]. *Food Chemistry*, 1998, 62(4): 415-424
- [14] Yang Z, Xie J, Zhang L, et al. Aromatic effect of fat and oxidized fat on a meat-like model reaction system of cysteine and glucose [J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2015, 30(4): 320
- [15] 田怀香,李凤华,秦蓝,等.不同水解度鸡肉香精的风味研究[J].*现代食品科技*,2015,32(6):295-302
TIAN Huai-xiang, LI Feng-hua, QIN Lan, et al. Research on the flavor of chicken flavor with different degree of hydrolysis [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 32(6): 295-302
- [16] Maga J A, Katz I. Furans in foods [J]. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 1979, 11(4): 355-400