

海鲜调味汁风味特性差异比较分析

江津津^{1*}, 张挺¹, 郑玉玺¹, 王欢¹, 严静², 钟研威¹

(1. 广州城市职业学院食品科学与美食养生学院, 广东广州 510405)(2. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510642)

摘要: 该研究分析了市售常见海鲜调味汁风味特性的差异, 应用气相离子迁移谱(GC-IMS)、智鼻、智舌技术研究其风味特点, 结合游离氨基酸分析和感官评价员的量化描述(QDA)评分, 进行主成分分析和对比鉴别。乙酸乙酯在5种海鲜酱油样品中含量较高, 峰强度值均在6700以上, 乙酸乙酯在特级鱼露中的峰强度为566.73, 在上等蚝油中的峰强度值为80.71。海鲜酱油样品中苯乙醛和异戊醇含量也较高, 峰强度数值均在1700以上。海鲜调味汁中的糠醛含量则无显著规律。海鲜味酱油中的总游离氨基酸含量最高, 为0.143 nmol/ μ L, 上等蚝油的总鲜味氨基酸含量最高, 其中谷氨酸占总鲜味氨基酸总量的99.82%。电子鼻和电子舌能高效判别海鲜调味汁的气味和滋味差异, GC-IMS能快速筛选关键特征气味化合物。电子舌分析结果和QDA结果有高度一致性。蚝油和鱼露与其他样品的气味差异显著, 昆布酱油和牡蛎酱油在气味上接近, 牡蛎酱油和海鲜味酱油的滋味丰富性优于其他样品, 蚝油的滋味丰富性最差。智能感官分析技术适于分析海鲜调味汁这类咸鲜调味料, 对产品风味品质提升有实际意义。

关键词: 海鲜调味汁; 咸鲜调味料; 风味; 智能; 感官分析

文章编号: 1673-9078(2023)07-288-297

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.7.0894

Comparative Analysis of the Flavor Characteristics of Seafood Sauces

JIANG Jinjin^{1*}, ZHANG Ting¹, ZHENG Yuxi¹, WANG Huan¹, YAN Jin², ZHONG Yanwei¹

(1. School of Food Science and Health Preserving, Guangzhou City Polytechnic, Guangzhou 510405, China)

(2. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Commonly sold seafood sauces were analyzed using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS), an electronic nose, and an electronic tongue to ascertain their flavor characteristics. Subsequently, free amino acid analysis and quantitative descriptive analysis (QDA) was conducted using sensory assessors. Principal component analysis (PCA) and comparative analyses were also performed. Ethyl acetate was the most abundant compound in five seafood sauces, with average peak intensities of >6700. Premium fish sauce and superior oyster sauce had the highest ethyl acetate peak intensities, at 566.73 and 80.71, respectively. The seafood sauce samples also contained high levels of phenylacetaldehyde and isoamyl alcohol, with average peak intensities greater than 1700. However, the seafood sauces did not exhibit a significant pattern in furfural content. Seafood-flavored soy sauce had the highest free amino acid content, at 0.143 nmol/ μ L, whereas superior oyster sauce had the highest total umami amino acid content, with glutamic acid accounting for 99.82% of the total umami amino acids. The electronic nose and tongue were able to efficiently distinguish aroma and flavor differences between the seafood sauces, while GC-IMS rapidly identified key aroma and flavor compounds. Importantly, the results obtained using electronic tongue analysis concurred with those obtained using QDA. The aromas of oyster sauce and fish sauce were significantly different from those of other samples, whereas kombu tsuyu and oyster soy sauce had similar aromas. Oyster soy sauce and seafood-flavored soy sauce had the best flavor richness of all samples, whereas oyster sauce had the poorest flavor richness. In summary, intelligent electronic sensory analysis technologies can be used to efficiently and effectively distinguish aromas and flavor differences between seafood sauces, which is likely to facilitate efforts to improve the flavor of seasoning condiments.

引文格式:

江津津, 张挺, 郑玉玺, 等. 海鲜调味汁风味特性差异比较分析[J]. 现代食品科技, 2023, 39(7): 288-297.

JIANG Jinjin, ZHANG Ting, ZHENG Yuxi, et al. Comparative analysis of the flavor characteristics of seafood sauces [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(7): 288-297.

收稿日期: 2022-07-16

基金项目: 中国高校产学研创新基金项目(2020ITA06007); 广东省大学生科技创新培育专项资金项目(pdjh2022b0961); 广州市科技计划项目(202102080487); 广州城市职业学院科研团队项目(z2201902); 广州城市职业学院大学生创新创业训练计划项目(DC2022005); 广州市高等教育质量工程项目“食品科技应用工作室”(2022MSGZS015); 广州市高等教育质量工程大学生创新创业训练计划项目(2022CXCYPJH01)

作者简介: 江津津(1977-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: 455213049@qq.com

Key words: seafood sauce; savory seasonings; flavor; intelligent; sensory analysis

海鲜调味汁指以酱油或者鱼酱油为配料,加上现代工艺提炼出的海鲜提取液制成的咸鲜调味料,营养丰富,风味浓郁、悠长,在餐饮业和家庭被广泛使用。市售海鲜调味汁主要包括鱼露、蚝油、牡蛎酱油、昆布酱油、海鲜酱油、鱼生酱油等,由于这类调味汁的含盐量较高,一般大于15% (m/V)^[1],对味蕾的刺激大,感官评价员品评其滋味难度大,为了探究海鲜调味汁滋味与气味的奥妙,本文以5种海鲜酱油为样品,以蚝油和鱼酱油为对照样品,以电子舌味觉阵列、电子鼻气味指纹技术、氨基酸自动分析仪以及气相离子迁移谱等风味智能分析技术^[2]对样品进行检测分析,以期探究不同海鲜调味汁在风味上的特性和差异。

电子舌(Electronic Tongue)又叫智舌,是一种由交互敏感传感器阵列、信号采集电路、基于模式识别的数据处理方法组成的针对滋味定性定量分析的仪器。智舌模拟人类的味觉系统,由数种对味觉灵敏度不同的电极组成,由信号采集器采集电信号并对电信号进行数据分析和模式识别,最终得到样品的味觉特征^[3,4]。电子鼻系统是继智舌之后研发的针对挥发性风味的感官分析系统。电子鼻和电子舌与色谱仪器不同,其获取的不是样品风味组分的定性或定量结果,而是风味物呈现的整体信息,即“指纹图谱”,与人的感官类似,可识别样品的风味特征和差异,但又更为客观和精准^[5,6]。有研究者将其用于咖啡豆的风味特性检测^[7],也有研究者用其评估烟熏时间对熟鸡腿风味形成的影响^[8]。还有研究者用其表征样品在不同发酵过程或不同烘焙工艺下的综合风味^[9,10]。智鼻和智舌技术是食品感官分析的创新,也是对分子感官科技的丰富与补充^[11]。气相离子迁移谱(GC-IMS)技术利用

了气相突出的分离特点和离子迁移谱快速响应、高灵敏度的优势^[12-14],得到保留时间、漂移时间和信号强度的指纹图谱,使特征关键气味化合物能更高效的被甄别^[15-17]。国内外不少研究者都将GC-IMS用于食品加工工艺参数的筛选和优化,丁习林等^[18]用GC-IMS结合多元统计学方法分析KCl替代NaCl后火腿风味的变化。徐永霞等^[19]用GC-IMS探究海鲈鱼蒸制过程中风味的变化;王越等^[20]用其研究不同加工方式下的黑枣的风味成分,李明洁等^[21]用其分析海鸭蛋腌制过程中风味形成的机制,也有不少研究者将其用于食品的分类鉴别和品质分级^[22-27],但用于海鲜调味汁的风味特性差异分析并不多见。本研究拟应用GC-IMS结合智鼻、智舌、感官量化描述分析以及氨基酸分析技术分析不同海鲜调味汁的风味特性差异,为此类咸鲜调味料的风味研究与品质提升提供实验依据,也为这类调味料的实际应用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 原料

1.1.1 样品与试剂

用于分析测试的海鲜调味汁分别为不同产地的典型代表性产品,分别为牡蛎酱油、昆布酱油、海鲜酱油、上等蚝油、特级鱼酱油、酿造酱油、鱼生酱油(上述样品均为n=3),分别购自广东广州的超级市场和京东商城。样品信息见表1。色谱用标准品及试剂购自中国计量科学研究院化学所;其他试剂(均为分析纯),购自广州市丛源仪器有限公司。

表1 样品信息表

Table 1 Samples information sheet

序号	样品编号	样品名称	产地	单价/(元/100 mL)	配料
1	MLJY	牡蛎酱油	山东	5.96	水、大豆、小麦、盐、糖、蚝汁、5'-肌苷酸二钠、酵母提取物、食醋
2	KBJY	昆布酱油	山东	4.78	水、大豆、小麦、盐、糖、昆布汁、5'-肌苷酸二钠、酵母提取物、食醋
3	HXJY	海鲜酱油	广东	2.36	水、大豆、小麦、盐、糖、干贝、5'-肌苷酸二钠、5'-呈味核苷酸二钠、谷氨酸钠、苯甲酸钠、三氯蔗糖
4	HTHY	上等蚝油	广东	1.41	水、蚝汁、糖、盐、小麦粉、谷氨酸钠、焦糖色、5'-呈味核苷酸二钠、黄原胶、柠檬酸、山梨酸钾
5	TGYL	特级鱼露	广东	5.40	鲮鱼、盐、水
6	DBJY	海鲜味酱油	山东	3.16	水、大豆、小麦、盐、糖、5'-肌苷酸二钠、酵母提取物、谷氨酸钠、甘草酸钾
7	YSJY	鱼生酱油	广东	8.40	水、脱脂大豆、小麦、盐、果葡糖浆、5'-呈味核苷酸二钠、谷氨酸钠、山梨酸钾、三氯蔗糖

1.1.2 主要仪器设备

GAS FlavourSpec®气相离子迁移谱, 德国 G.A.S. 公司; HAMAG 20 mL 磁盖螺口顶空瓶, 浙江哈迈科技; SE-54 (30 m×0.32 mm, 0.25 μm) 非极性色谱柱, 德国 CS 色谱服务技术有限公司; 7890N-5977 GC-MS 联用仪, 美国安捷伦科技有限公司; 电子鼻系统、PEN3, 德国 AIRSENSE 公司, 10 个不同的金属氧化物传感器, 组成传感器阵列。氨基酸分析仪 (日立 L-8900 型); 日本 INSENT 公司的味觉分析系统, 型号: TS-5000Z。

1.2 试验方法

1.2.1 顶空 GC-IMS

参考江津津等^[28]的方法稍作修改, 移取 1 mL 样品直接置于 20 mL 顶空进样瓶中, 60 °C 孵育 10 min 后经顶空进样用 GC-IMS 仪和 FlavourSpec®风味分析仪进行测试, 功能软件分析给出样品挥发性有机物的差异谱图; 软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库对物质进行定性分析。GC-IMS 单元: 分析时间 20 min, 色谱柱类型为 MXT-5, 15 m, 膜厚 (0.53 mm, 1 μm), 柱温 60 °C, 载气/漂移气为 N₂, 漂移气流量 150 mL/min, IMS 温度 45 °C。自动顶空进样单元: 进样体积 200 μL, 孵育时间 10 min, 孵育温度 60 °C, 进样针温度 85 °C, 孵化转速 500 r/min。

1.2.2 电子鼻

移液枪吸取 2 mL 酱油样品于 100 mL 的烧杯中, 双层保鲜膜封口, 室温下静置 30 min 后上机测试。顶空吸气法: 直接将进样针头插入含样品的密封烧杯中, 取顶空气进行电子鼻分析测定。测定条件: 采样时间为 1 s/组; 传感器自清洗时间为 80 s; 传感器归零时间为 10 s; 样品准备时间为 5 s; 进样流量为 400 mL/min; 分析采样时间为 80 s。

1.2.3 电子舌

取 10 g 海鲜酱油于烧杯中, 加入 100 g 娃哈哈纯净水, 玻璃棒充分搅拌使其溶解, 取溶液上机测试。测试用液: Reference 溶液 (基准液), 30 mmol/L 氯化钾+0.3 mmol/L 酒石酸; 基准液, 用于传感器保存液、稳定液、洗涤液, 也是味觉传感器的预处理溶液。负极清洗液: 100 mmol/L 盐酸+30%体积乙醇; 正极清洗液: 10 mmol/L 氢氧化钾+100 mmol/L 氯化钾+30%体积乙醇; 正、负极清洗液均用于对传感器的清洗。将各种溶液和样品溶液分别倒入电子舌专用烧杯中, 遵行“清洗、平衡、测样品先味值、清洗、测回味值”的程序, 在室温下进行味觉数据采集。清洗方法: 电子舌传感器依次在清洗液中清洗 90 s、参比溶液中

清洗 120 s、另一组参比溶液中清洗 120 s。平衡方法: 传感器采集基准溶液味觉信号, 时间 30 s, 获得基准溶液的电势 V_r 。测试样品: 测试样品电势值 V_s , 时间 30 s。简单清洗: 清洗两次, 每次 3 s。回味测试: 再次测试基准溶液电势值 V_r' 。再进行清洗, 如此循环测试 4 次, 去掉第 1 次循环, 取后 3 次循环的平均数据作为测试结果, 最终得到不同传感器的味觉信息数据。

1.2.4 游离氨基酸分析

依据 JY/T 0576-2020 氨基酸分析方法通则^[29]。室温 22 °C, 相对湿度 60%下用日立 L-8900 型氨基酸分析仪进行测定。称取一定量样品用超纯水定容至 50 mL, 取 2 mL 溶液加入 2 mL 6% (m/V) 磺基水杨酸溶液, 1 mL 0.06 mol/L 的盐酸溶液, 1 mL 1% EDTA-NA 溶液, 静止 1 h 后在 12 000 r/min 下离心 10 min, 取上清液过 0.22 μm 滤头装瓶待测, 进样量 20 μL, 标准氨基酸浓度 100 μmol/L。柱温: 程序变温; 色谱柱: 日立 855-4507 型; 反应柱温: 135 °C; 柠檬酸 (锂) PF 缓冲液梯度洗脱; 检测波长: 570 nm+440 nm; 流速: 洗脱泵 0.35 mL/min, 衍生泵 0.30 mL/min; 分析时间: 148 min。

1.2.5 感官量化描述分析 (QDA)

参照文献^[30]的方法略有修改, 由 15 位志愿者组成感官评价小组, 先对评价员进行筛选, 排除对海鲜过敏人员和味觉判断异常人员, 对评价员风味品评培训后开始测评, 每次评定独立进行, 环境一致, 评定员间无干扰。对样品的咸味、苦味、鲜味、涩味、酸味、整体丰富度等滋味指标作出评分, 分数由 0~2.0 给出, “0”代表没感觉到此味道, “2.0”代表此种味道浓厚。评定员对样品的酱香、酯香、鲜香、焦味、腥味、酸味做出评分, 分数由 0~5.0 给出, “0”代表没感觉到此味道, “5.0”代表此种味道浓厚。按照差异分析评分 (ANOVA) 的方法, 共进行 3 次评定实验。

1.3 数据分析

采用 SPSS 12.0 和 Excel 进行数据处理, 差异性分析 (ANOVA) 检查各个不同结果平均值间的显著性差异, 采用 6 个平行, 取 95%置信度 ($P < 0.05$, 差异显著)。

2 结果与讨论

2.1 GC-IMS 气味差异和关键化合物分析

海鲜调味汁的 GC-IMS 二维图谱见图 1。图 1 中的每一个点代表一种挥发性有机物, 颜色越深表示浓度越大。纵坐标代表气相的运行时间 (s), 横坐标代

表离子迁移时间（归一化处理）。横坐标 1.0 处红色竖线为 RIP 峰，代表经归一化处理后的反应离子峰。从图 1 可以看出每种样品的完整挥发性有机物信息以及样品之间挥发性有机物的差异。图 1 中 HTHY 的气味化合物的丰富程度和浓度显然不如其他样品，整体气味轮廓也与其他样品有显著不同。TGYL 的整体谱图与前 5 种样品也有明显差异，但整体轮廓近似。前 5 种样品的 GC-IMS 谱图表现出的气味化合物种类和整体轮廓更为类似，但化合物浓度各有不同。图 2 中每一行代表一个样品中的全部信号峰，每一列代表同一挥发性有机物在不同样品中的信号峰，横坐标标出了被定性鉴定出的化合物名称，横坐标上的数字编号代表未被鉴定出的峰。图 2 中部分物质后面有_M、_D，代表是同一个物质的单体（Monomer）与二聚体（Dimer），而横坐标数字编号代表的是未鉴定出的

峰，从图 2 中可以看出每种样品的完整挥发性有机物信息以及样品之间挥发性有机物的差异。7 类样品的气相离子迁移谱定性分析结果、共有化合物的保留指数和迁移时间数据、共有化合物在各个样品中的峰体积数据及其分子量、分子式、气味特征等信息详见表 2。

GC-IMS 对海鲜调味汁气味差异的主成分分析（PCA）结果见图 3。样品的最近邻-欧氏距离图见图 4。由图 3 可知，7 个样品的气味差异是有规律的，其中 YSJY、KBJY、MLJY、DBJY 四类样品比较聚集，而 TGYL 和 HTHY 的数据点与其他 5 个样品完全不在同一象限，且 TGYL 和 HTHY 这两个样品之间的气味也有很大的差别。图 4 中样品间距离越近代表气味相似度越高，由欧氏距离计算可以得出，相对而言，距离 TGYL 最近的是样品 HXJY；距离 HTHY 最近的为样品 TGYL 和 MLJY。

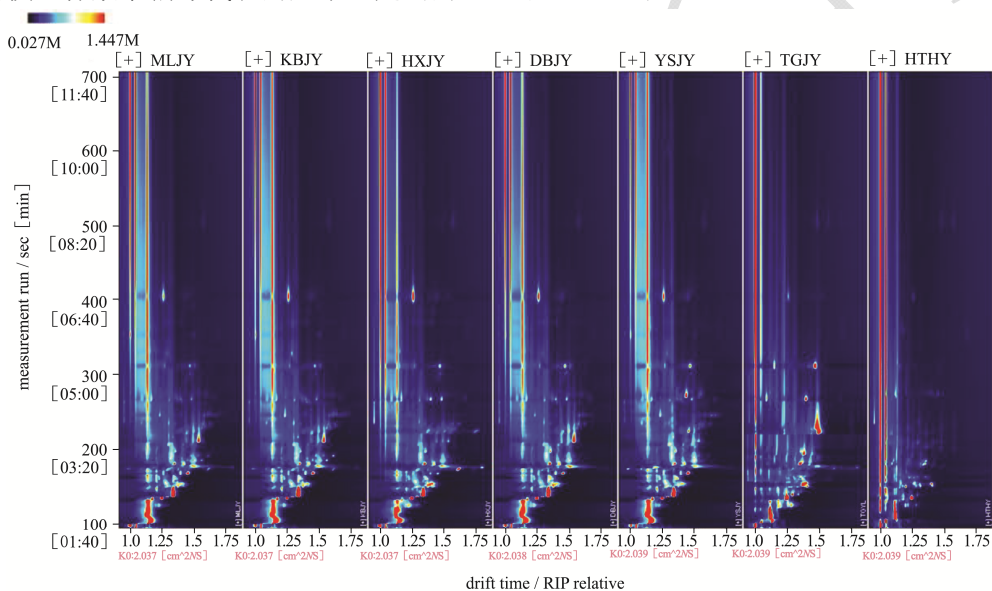


图 1 样品的 GC-IMS 谱图（俯视图）

Fig.1 GC-IMS spectrum of the samples (top view)

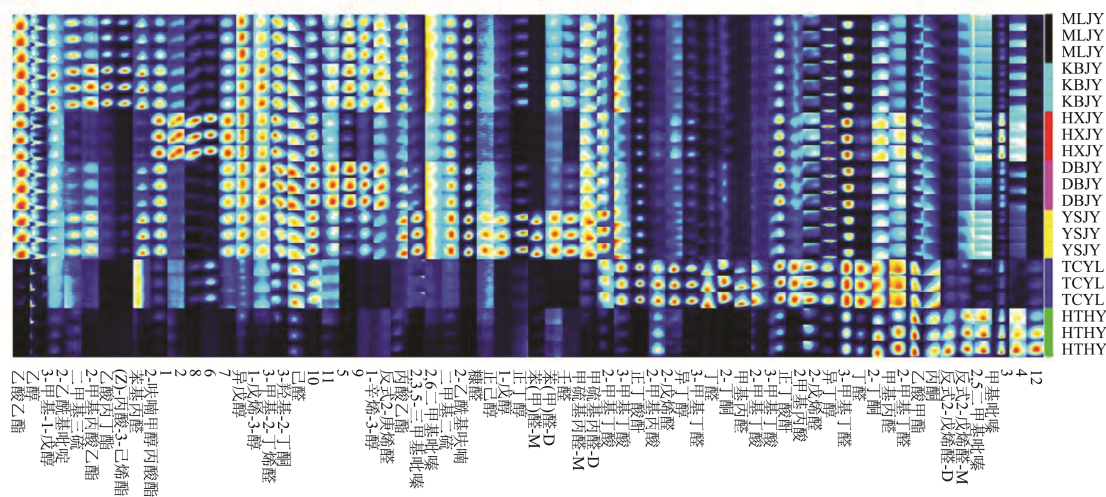


图 2 样品的 Gallery Plot 图（指纹图谱）

Fig.2 Gallery Plot of samples (fingerprint)

表2 海鲜调味汁的化合物列表

Table 2 List of compounds in seafood sauce

化合物	CAS	分子式	分子量	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms	气味特征	峰面积 (峰强度均值)						
								MLJY	KBIY	HXJY	DBJY	YSJY	TGYL	HTHY
壬醛	C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1106.2	502.454	1.482 31	玫瑰、柑橘香气, 油脂气味	119.93	118.31	142.29	126.70	107.37	341.09	247.26
苯乙醛	C122781	C ₈ H ₈ O	120.2	1037.2	403.336	1.263 04	风信子香气, 有刺激性苦味	1747.97	2504.56	3154.02	2607.63	2414.90	692.58	322.52
苯甲醛	C100527	C ₇ H ₆ O	106.1	958.9	313.135	1.148 55	特殊气味, 苦杏仁芳香味	863.60	982.30	593.20	681.98	1019.03	1154.53	255.53
苯甲醛	C100527	C ₇ H ₆ O	106.1	958.9	313.135	1.473 17	特殊气味, 苦杏仁芳香味	615.90	662.38	954.60	1063.22	1286.50	2899.27	88.07
2-甲基丙醛	C3268493	C ₄ H ₈ OS	104.2	907.0	269.173	1.088 53	酱香的特殊香气成分	395.25	394.62	721.85	499.92	577.10	1238.61	243.66
2-甲基丁酸甲酯	C116530	C ₆ H ₁₂ O ₂	102.1	845.9	232.615	1.484 09	苹果味	1203.52	1198.53	930.24	1575.44	1205.07	6777.71	245.89
异戊酸乙酯	C503742	C ₇ H ₁₄ O ₂	102.1	828.1	223.359	1.497 72	苹果味	694.23	734.74	599.44	1023.62	729.00	3229.93	86.63
丁酸	C107926	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	771.4	195.324	1.381 83	腐臭的酸味	143.64	161.43	154.28	174.57	170.24	1681.11	92.28
3-甲基-2-丁烯醛	C107868	C ₅ H ₈ O	84.1	777.7	197.919	1.359 43	-	422.82	431.64	557.96	698.33	654.03	528.61	38.57
2-戊烯醛	C764396	C ₅ H ₈ O	84.1	735.7	180.791	1.351 96	-	873.65	847.79	1086.66	1211.80	1023.79	1304.82	723.16
2-甲基丙酸	C79312	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	740.8	182.867	1.373 12	刺激性气味	82.41	83.33	104.80	122.01	95.94	604.18	79.14
异戊醇	C123513	C ₅ H ₁₂ O	88.1	726.8	177.158	1.485 13	辛辣味	2041.68	2015.08	1806.47	2153.50	1708.52	1152.91	205.01
1-戊烯-3-醇	C616251	C ₅ H ₁₀ O	86.1	693.0	163.404	1.355 69	有水果香味	365.12	410.49	434.04	598.93	590.61	483.75	171.96
正丁醇	C71363	C ₄ H ₁₀ O	74.1	681.6	159.77	1.375 61	特殊气味	302.94	339.17	369.07	419.89	507.87	441.91	70.64
二甲氨基丁醛	C96173	C ₅ H ₁₀ O	86.1	663.9	155.099	1.399 25	-	548.70	569.21	762.52	590.52	592.45	894.28	542.88
异丁醇	C78831	C ₄ H ₁₀ O	74.1	654.0	152.504	1.374 36	酒精味、青草味	761.22	777.15	996.38	851.86	649.54	1982.56	148.98
3-甲基丁醛	C590863	C ₅ H ₁₀ O	86.1	646.2	150.428	1.415 43	苹果香气	359.25	341.87	595.01	382.84	327.26	637.89	293.41
乙酸乙酯	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	604.9	139.528	1.339 51	菠萝香气	7128.78	7310.40	6804.57	7038.07	6762.99	566.73	80.71
丁醛	C123728	C ₄ H ₈ O	72.1	604.9	139.528	1.290 97	绿叶气味	432.40	362.34	837.48	462.13	416.58	1295.29	199.21
2-丁酮	C78933	C ₄ H ₈ O	72.1	589.2	135.376	1.244 92	特殊刺鼻的气味	2078.09	1861.83	3047.37	2703.29	2141.09	4627.09	2368.46
甲基丙醛	C78842	C ₄ H ₈ O	72.1	550.9	125.255	1.281 02	-	92.46	95.50	287.12	155.16	76.83	1051.26	198.34
2-氟苯基丙酮	C67641	C ₃ H ₆ O	58.1	495.8	110.722	1.115 48	-	4582.24	4431.39	8186.99	5675.05	4847.39	11048.62	10945.38
乙醇	C64175	C ₂ H ₆ O	46.1	470.3	103.975	1.135 4	酒精特有的清香、味辣	18501.65	18942.66	14038.54	17683.36	18449.78	6550.20	2628.55
乙酸甲酯	C79209	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	546.0	123.957	1.198 87	水果气味	251.04	230.88	420.95	336.33	265.75	665.73	474.99
2,5-二甲基吡嗪	C123320	C ₆ H ₈ N ₂	108.1	914.9	275.896	1.120 3	奶油气味	242.76	229.15	303.44	228.58	278.22	172.17	593.80
反式-2-戊烯醛	C1576870	C ₅ H ₈ O	84.1	749.5	186.397	1.110 45	-	45.59	46.61	44.70	36.33	31.27	64.93	206.37
反式-2-戊烯醛	C1576870	C ₅ H ₈ O	84.1	749.5	186.397	1.356 59	-	80.26	80.25	78.46	103.95	87.95	217.25	222.49
甲基吡嗪	C109080	C ₃ H ₆ N ₂	94.1	825.6	222.066	1.091 68	-	118.02	115.40	176.79	111.75	102.27	70.67	246.83
3-甲基戊醇	C589355	C ₆ H ₁₄ O	102.2	852.1	235.863	1.307 53	-	325.09	448.50	425.84	351.03	360.38	322.70	164.49

续表 2

化合物	CAS	分子式	分子量	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms	气味特征	峰面积 (峰强度均值)						
								MLJY	KBJY	HXJY	DBJY	YSJY	TGYL	HTHY
2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	C18138040	C ₉ H ₁₄ N ₂	150.2	1169.7	593.685	1.297 5	-	114.18	133.14	119.12	141.34	177.07	135.02	90.67
二甲基三硫	C3658808	C ₂ H ₆ S ₃	126.3	976.5	328.0	1.288 66	-	191.93	433.97	38.34	144.74	266.58	58.56	25.81
2-乙酰吡啶	C1122629	C ₇ H ₇ NO	121.1	1002.0	352.773	1.503 66	-	84.99	102.15	29.96	55.48	77.66	57.12	30.99
2-乙酰吡喃	C1192627	C ₆ H ₆ O ₂	110.1	910.9	272.527	1.438 3	辛辣味	146.93	174.50	110.72	166.31	2015.20	195.81	184.14
2,6-甲基吡嗪	C108509	C ₆ H ₈ N ₂	108.1	912.6	273.92	1.556 92	土豆气味	67.01	79.47	53.44	87.15	303.33	26.76	25.53
顺式-3-己烯-1-醇	C928961	C ₆ H ₁₂ O	100.2	873.6	246.995	1.235 58	嫩叶清香气味	535.50	881.90	189.49	395.21	916.84	1 050.46	138.70
正己醇	C111273	C ₆ H ₁₄ O	102.2	871.6	245.946	1.638 88	果子香气	90.98	124.99	11.34	65.93	183.12	10.21	9.65
己醛	C66251	C ₆ H ₁₂ O	100.2	804.2	210.923	1.534 29	刺激性气味	1 923.07	2 113.32	517.95	2 403.34	651.22	39.70	48.00
丙酸乙酯	C105373	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	703.6	167.738	1.454 36	菠萝香味	1 446.63	1 421.09	415.83	1 069.77	1 628.91	108.43	30.01
1,2-二苯基二硫烷	C624920	C ₂ H ₆ S ₂	94.2	718.6	173.859	0.980 73	-	84.98	126.40	13.01	54.59	227.45	48.24	68.52
1-戊醇	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	748.7	186.1	1.497 78	辛辣味	1 702.52	1 649.71	1 763.28	1 975.19	2 130.74	502.55	142.65
1-辛烯-3-醇	C3391864	C ₈ H ₁₆ O	128.2	980.8	331.675	1.155 86	薰衣草香	242.09	223.93	174.80	199.54	244.01	37.95	32.83
2-呋喃甲醇丙酸酯	C98000	C ₅ H ₆ O ₂	98.1	827.2	222.909	1.369 39	-	138.47	162.35	491.00	76.10	107.86	77.61	74.35
2-甲基丙酸乙酯	C97621	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	747.3	185.521	1.562 81	-	211.97	313.10	59.21	80.55	108.00	29.89	16.87
乙酸-2-甲基丙基酯	C110190	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	764.0	192.319	1.611 65	-	151.26	305.91	22.36	29.67	49.42	24.62	14.87
糠醛	C98011	C ₅ H ₄ O ₂	96.1	852.2	235.887	1.092 67	辛辣味	69.07	110.85	23.43	32.35	159.19	12.03	39.42
3-羟基-2-丁酮	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	708.9	169.909	1.331 2	奶油香气	174.91	217.50	119.57	280.69	176.18	58.54	34.91

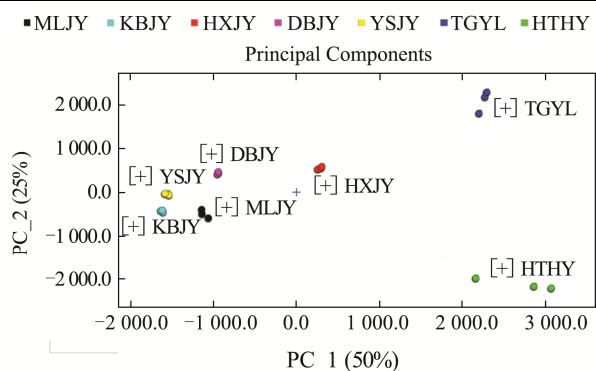


图3 样品的PCA分析图

Fig.3 PCA analysis diagram of samples

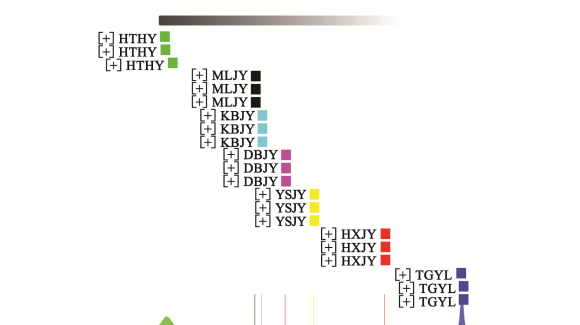


图4 样品的最近邻-欧氏距离图

Fig.4 Nearest neighbor Euclidean distance graph of samples

使用 GC-IMS 智能感官分析技术，直接加热海鲜酱油样品，通过顶空进样分析液体的顶空成分，可对单一化合物进行定性定量分析，也可对样品的 GC-IMS 二维谱图进行快速与结果导向分析^[13,14]。顶空进样后快速检测样品中的挥发性有机组分，配套软件做出气相离子迁移谱图和主成分分析 PCA 图可以探究样品间的共性与差异。表 2 和 GC-IMS 定性分析结果表明：样品 MLJY 与 KBJY 的挥发性风味比较相似，其中 3-甲基戊醇、2-乙酰基吡嗪、二甲基三硫醚、2-甲基丙酸乙酯、乙酸异丁酯等化合物在 KBJY 中的含量较高；HXJY 中苯乙醛、2-呋喃乙醇等物质的含量较高；DBJY 中异戊醇、1-戊烯-3-醇、3-羟基-2-丁酮、己醛等物质的含量较高；YSJY 中 1-辛烯-3-醇、E-2-庚烯醛、丙酸乙酯、2,3-二乙基-5-甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、二甲基二硫醚、2-乙酰基呋喃、糠醛、1-己醇、1-戊醇、1-丁醇等物质的含量较高；TGYL 中苯甲醛、壬醛、甲硫基丙醛、2-甲基丁酸、3-甲基丁酸、丁酸、2-甲基丙酸、异丁醇、2-甲基丁醛、丁醛、2-丁酮、甲基丙醛、2-甲基丁醛等物质的含量较高；HTHY 中丙酮、E-2-戊烯醛、2,5-二甲基吡嗪、甲基吡嗪等物质的含量较高。表 2 列出 7 种样品所含的共有挥发性化合物，用峰强度表征挥发性化合物的量，对比各样品可以看出，海鲜调味基料的关键特征化合物“甲硫基丙醛”^[28]在样品 TGYL 中最多，在 HTHY 中最

少，其次是 HXJY、YSJY 和 DBJY，再次是 MLJY 和 KBJY(两者的量几乎一样)。乙酸乙酯在 5 种 JY 样品中均比较多，数值均在 6 700 以上，而 TGYL 仅有 566.73，HTHY 则只有 80.71。酱油中的特征关键挥发性化合物^[31]苯乙醛、异戊醇和糠醛的量在 7 个样品中各不相同，5 种 JY 样品中苯乙醛和异戊醇含量都较高，数值均在在 1 700 以上，而糠醛的量则参差不齐，无显著规律。

2.2 电子鼻气味指纹差异分析

电子鼻对 7 类样品的气味指纹差异分析见图 5。本实验采用的电子鼻的传感器 W1C 对芳香成分、苯类灵敏；W5S 灵敏度大，对氮氧化合物很灵敏；W3C 对氨水和芳香成分灵敏；传感器 W6S 主要对氢气有选择性；W5C 对烷烃芳香成分灵敏；W1S 对甲烷等短链烷烃灵敏；W1W 对有机硫化物灵敏；W2S 对醇、醚、醛、酮类灵敏；W2W 对芳香成分和无机硫化物灵敏；传感器 W3S 对烷烃灵敏，长链烷烃类很灵敏。结合 PCA 贡献率分析(根据电子鼻软件内部的计算方式得到，数值越接近于 1 说明样品的区分越显著)，从图 5 可见，HTHY 和 TGYL 两个样品与其余 5 个样品之间的的气味差异明显。5 个 JY 样品之间也存在明显的气味差异，其中 KBJY 和 MLJY 二者在气味上非常接近；其余三者在图中的落点也没有重叠或者堆积在一处，可见气味并不相似。上述实验结果表明，电子鼻智能分析结果和 GC-IMS 的分析结果有高度的相似性。

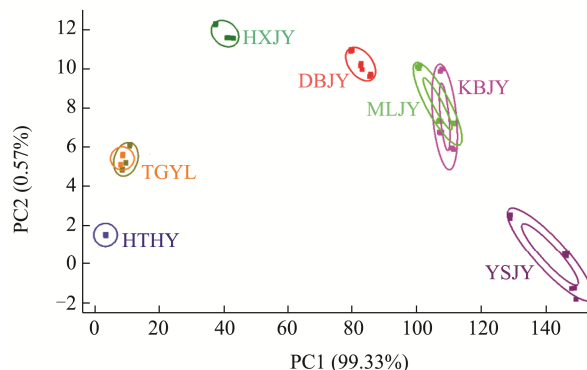


图5 样品的电子鼻 PCA 主成分分析

Fig.5 PCA principal component analysis of electronic nose

2.3 电子舌滋味差异分析

用智舌对 7 类样品的滋味进行定性分析，将 7 类样品有效味觉指标数值做出雷达图(图 6)。从图 6 可以明显看出 7 类样品在咸味、鲜味和丰富性指标上存在明显的差异，HTHY 最鲜，TGYL 最咸，而 MLJY 和 DBJY 滋味最为丰富。各类样品在苦味和涩味方面的差异则相对较小。

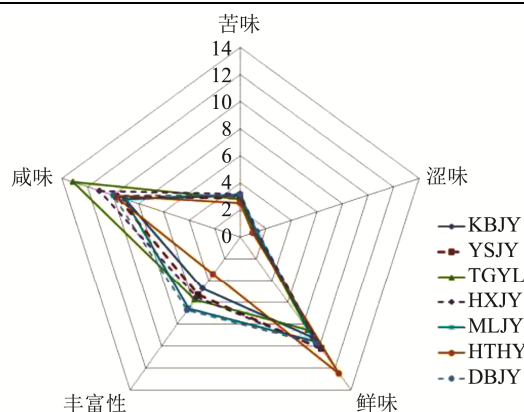


图6 样品电子舌味觉指标雷达图

Fig.6 Radar chart of taste index of samples

2.4 游离氨基酸分析结果

7种样品所含的游离氨基酸含量及其阈值见表3。总鲜味氨基酸含量最高的样品为HTHY，但是HTHY中谷氨酸占总鲜味氨基酸总量的99.82%，疑似是添加了鲜味剂谷氨酸钠所致，而另一种天冬氨酸的含量仅为10.43 mg/100 mL。样品YSJY和DBJY也有类似情况，谷氨酸含量分别占总鲜味氨基酸总量的91.24%和88.87%，再次是HXJY，谷氨酸含量占总鲜味氨基酸总量的86.94%。另外三种样品虽然TUAAs总含量不高，未达1500 mg/100 mL，但是谷氨酸和天冬氨酸的含量比值适宜，均未超过1.83，用添加剂助鲜的嫌疑小。

表3 样品游离氨基酸分析结果

Table 3 Analysis results of free amino acids in samples

味觉属性	游离氨基酸 FAA	阈值	HXJY/ (mg/100 mL)	YSJY/ (mg/100 mL)	DBJY/ (mg/100 mL)	KBJY/ (mg/100 mL)	MLJY/ (mg/100 mL)	HTHY/ (mg/100 mL)	TGYL/ (mg/100 mL)
鲜味	天冬氨酸 Asp	1 000	479.99±0.03	391.28±0.02	559.75±0.03	643.35±0.03	422.86±0.02	10.43±0.02	375.08±0.03
	谷氨酸 Glu	300	3 196.63±0.02	4 075.07±0.03	4 471.26±0.02	826.30±0.03	496.65±0.02	5 693.65±0.03	684.37±0.03
	总鲜味氨基酸 ^a		3 676.62	4 466.35	5 031.01	1 469.65	919.51	5 704.08	1 059.45
苦味	缬氨酸 Val ^b	400	269.27±0.03	243.22±0.03	331.31±0.03	339.61±0.02	362.18±0.03	33.30±0.02	332.29±0.02
	异亮氨酸 Ile ^b	1 900	232.00±0.02	207.22±0.03	283.40±0.03	299.71±0.03	318.95±0.02	3.63±0.03	263.67±0.03
	亮氨酸 Leu ^b	1 900	359.94±0.04	334.25±0.03	455.37±0.03	482.04±0.03	495.94±0.03	5.60±0.03	437.68±0.03
	苯丙氨酸 Phe ^b	900	216.32±0.03	211.77±0.03	282.85±0.02	293.73±0.03	197.29±0.03	ND	215.39±0.02
	组氨酸 His ^b	200	67.91±0.02	62.42±0.03	63.62±0.02	55.82±0.03	66.47±0.03	ND	142.47±0.03
	甲硫氨酸 Met	900	67.32±0.03	57.63±0.04	82.99±0.03	83.21±0.03	83.95±0.04	1.08±0.01	160.37±0.02
	酪氨酸 Tyr	ND	54.86±0.03	37.01±0.02	51.20±0.03	62.18±0.03	52.05±0.02	ND	65.41±0.03
	精氨酸 Arg	500	71.20±0.03	85.50±0.03	61.55±0.03	111.65±0.04	68.82±0.03	3.58±0.02	13.17±0.02
	赖氨酸 Lys ^b	500	254.46±0.02	217.30±0.03	298.25±0.02	325.32±0.02	338.75±0.03	5.36±0.03	495.87±0.03
总苦味氨基酸 ^c		1 593.28	1 456.32	1 910.54	2 053.27	1 984.40	52.55±0.02	2 126.32	
甜味	苏氨酸 Thr ^b	2 600	189.84±0.03	160.70±0.03	222.96±0.03	246.34±0.03	256.19±0.02	3.15±0.03	250.51±0.02
	丝氨酸 Ser	1 500	265.71±0.02	234.06±0.02	320.54±0.03	352.39±0.02	266.18±0.03	2.88±0.03	155.22±0.03
	甘氨酸 Gly	1 300	165.12±0.03	391.83±0.02	183.47±0.03	215.21±0.02	223.83±0.02	28.73±0.03	1 154.75±0.02
	丙氨酸 Ala	600	268.83±0.02	282.96±0.03	325.41±0.03	341.08±0.03	567.67±0.03	33.07±0.02	391.06±0.03
	脯氨酸 Pro	3 000	222.14±0.04	234.11±0.03	288.30±0.03	322.94±0.03	364.29±0.02	ND	104.39±0.03
总甜味氨基酸 ^d		1 111.64	1 303.66	1 340.68	1 477.96	1 678.16	67.83±0.03	2 055.93	
其他	瓜氨酸 Cit	ND	123.74±0.04	100.75±0.04	121.62±0.04	106.67±0.03	122.15±0.03	ND	260.45±0.03
	牛磺酸 Tau		33.87±0.03	23.29±0.03	36.75±0.04	29.15±0.04	28.75±0.03	26.67±0.03	54.13±0.02
	胱氨酸 Cys	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	14.50±0.01
	鸟氨酸 Orn	ND	12.52±0.03	21.37±0.03	71.00±0.04	61.98±0.03	83.34±0.03	3.31±0.04	88.44±0.03
	总其他氨基酸 ^e		170.13	145.41	229.37	197.80	234.24	29.98	417.52
	TEAA ^f		1 589.74	1 436.88	1 937.76	2 042.57	2 035.77	51.04	2 383.24
总游离氨基酸 ^g (nmol/μL)		0.115	0.120	0.143	0.098	0.102	0.062	0.122	

注：上标字母 a：鲜味氨基酸；b：必需氨基酸；c：总苦味氨基酸；d：总甜味氨基酸；e：总其他氨基酸；f：必需氨基酸；g：总游离氨基酸。ND 表示未检出。

表3中可见, TGYL的总苦味氨基酸含量最高为2126.32 mg/100 mL, HTHY的总苦味氨基酸含量最低为52.55 mg/100 mL, 同时TGYL的总游离氨基酸总量也较高, 为0.122 nmol/ μ L, HTHY的总游离氨基酸总量最低, 为0.062 nmol/ μ L。7类样品中总游离氨基酸含量最高的样品为DBJY, 为0.143 nmol/ μ L。7类样品所含总必需氨基酸(TEAA)的含量的由高到低的排序为TGYL>KBJY>MLJY>DBJY>HXJY>YSJY>HTHY。7类样品所含总甜味氨基酸(TSAA)的含量的由高到低的排序为TGYL>MLJY>KBJY>DBJY>YSJY>HXJY>HTHY。从游离氨基酸的分析结果来看, 不论是从游离氨基酸的丰富性还是从营养价值综合评价评价, 样品TGYL、KBJY和MLJY都要优于其他几种样品。

2.5 QDA 分析结果

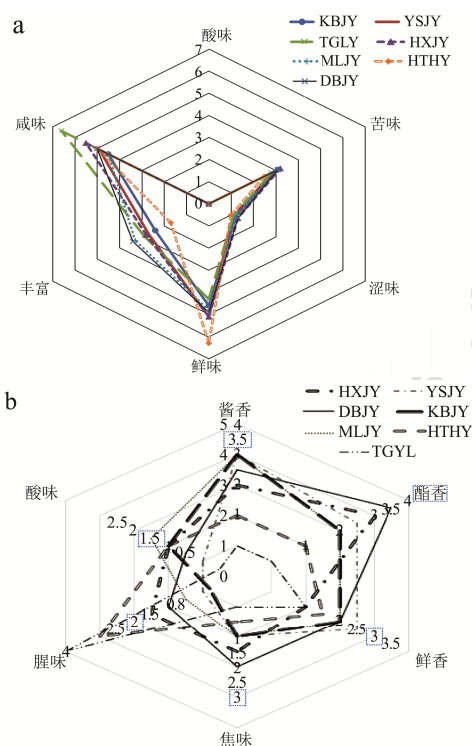


图7 样品的感官量化描述分析图

Fig.7 Sensory quantitative description and analysis diagram of samples

注: a: 滋味QDA; b: 气味QDA。

感官评价员品评样品滋味后得出的量化描述分析雷达图见图7, 图7a中的丰富性指标表示QDA品评出的样品滋味的后味。从图7a可知7类样品的后味存在明显差异, 在咸味和鲜味指标上的感官评分也各不相同, 然而在酸味、苦味和涩味这三项的味觉指标上则差异不大, 尤其是酸味, 感官评分均为0, 说明评鉴员品尝不出这7种样品带有酸味。图7和图6相比,

感官评价员和电子舌味觉传感器得出的评分类似, 在鲜味、咸味和丰富性(后味)上能鉴别出明显的差异和味觉层次, 而在苦味和涩味这两个味觉指标上, 没有辨别出鲜明的差异。QDA量化结果结合电子舌分析结果和游离氨基酸结果发现, HTHY含有最高的鲜味氨基酸总量也具有最高的鲜味评分, 不论是电子舌还是QDA分析均是如此。TGYL由于具有最高的含盐量(鱼露含盐量可达30%以上)^[28,30], 所以无论是电子舌还是QDA均呈现最强的咸味味感。电子舌和QDA分析均认为MLJY和DBJY的滋味丰富性比较好, HTHY的滋味丰富性即后味最差, 这个结果不仅体现了电子舌传感器评价结果和感官评价员的品评结果的一致性还与游离氨基酸分析结果互为佐证。图7b是海鲜调味汁气味的QDA评定结果, 由图可见样品间气味差异较大, 尤其是腥味指标, 短链脂肪酸、胺类和含硫氨基酸转化的含硫化合物构成了海鲜调味料的腥气^[30], 由工艺可知, TGYL和HTHY的腥味明显比其他样品强烈, 与电子鼻和GC-IMS分析结果一致。

3 结论

采用GC-IMS、电子鼻和电子舌技术对海鲜调味汁的风味进行了分析和比较, 结果表明HTHY和TGYL与其他样品的风味差异明显, 各类样品中乙醇含量都较高。KBJY和MLJY在气味上最为接近。乙酸乙酯、苯乙醛等化合物在KBJY和HXJY中的含量较高; DBJY中2-丁酮、苯乙醛等含量较高; YSJY中2-乙酰基咪喃、糠醛等含量较高; TGYL中甲硫基丙醛、丁酸等含量较高; HTHY中吡嗪类化合物含量较高。电子舌分析结果和感官结果有高度的一致性, 游离氨基酸能反映各样品的滋味差异。蚝油含有最多的鲜味氨基酸和鲜味评分, 谷氨酸占其总鲜味氨基酸量的99.82%。海鲜味酱油的总游离氨基酸含量最高, 为0.143 nmol/ μ L。鱼露呈现最强的咸味, 牡蛎酱油和海鲜味酱油的滋味丰富性比较好, 蚝油的滋味后味最差。智能感官分析技术对海鲜调味汁这类咸鲜调味料的应用前景广阔。

参考文献

- [1] 丁素君.莫尔法测定酱油和食醋中的氯化钠含量[J].实验室科学,2016,19(3):21-22,25.
- [2] 裴正钰,张香美,卢涵,等.风味分析技术在发酵肉制品中的应用研究进展[J].食品科技,2021,46(2):91-96.
- [3] 王霞,徐幸莲,王鹏.基于电子舌技术对鸡肉肉质区的研究[J].食品科学,2012,33(21):100-103.
- [4] Rebecca N Bleibaum, Herbert Stone, Tsung Tan, et al.

- Comparison of sensory and consumer results with electronic nose and tongue sensors for apple juices [J]. *Food Quality and Preference*, 2002, 13: 409-422.
- [5] Dong Xia, Dan Ni Zhang, Shao Ting Gao, et al. Categorization of Chinese dry-cured ham based on three sticks' method by multiple sensory technologies [J]. *Journal of Food Quality*, 2017, 18: 1701756.
- [6] Qian Chen, Yingying Hu, Rongxin Wen, et al. Characterisation of the flavour profile of dry fermented sausages with different NaCl substitutes using HS-SPME-GC-MS combined with electronic nose and electronic tongue [J]. *Meat Science*, 2021, 172: 108338.
- [7] Wenjiang Dong, Rongsuo Hu, Yuzhou Long, et al. Comparative evaluation of the volatile profiles and taste properties of roasted coffee beans as affected by drying method and detected by electronic nose, electronic tongue, and HS-SPME-GC-MS [J]. *Food Chemistry*, 2019, 272(30): 723-731.
- [8] Lang Zhang, Yingying Hu, Yan Wang, et al. Evaluation of the flavour properties of cooked chicken drumsticks as affected by sugar smoking times using an electronic nose, electronic tongue, and HS-SPME/GC-MS [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2021, 140: 110764.
- [9] WANG Peng, WANG Wenping, XU Dandan, et al. Analysis of taste compounds in red sufou during fermentation and discrimination with electronic tongue [J]. *Food Science*, 2021, 42(14): 170-179.
- [10] 包陈力根,关淳博,辛明航,等.HS-SPME-GC-MS 结合电子鼻分析烘烤对大球盖菇挥发性风味物质的影响[J].*食品科学*,2022,43(14):226-233.
- [11] 叶丹,王传明,刘鹏,等.分子感官科学技术在调味品上的应用研究进展[J].*中国调味品*,2021,45(5):198-200.
- [12] 高韶婷,宋雪,陈乐,等.基于固相萃取整体捕集剂-气相色谱-质谱金华火腿挥发性风味物质分析[J].*食品科学*,2015,36(22):113-116.
- [13] Dan Wang, Rongrong Lu, Yue Ma, et al. Development of volatile compounds fingerprints by headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry in concentrated tomato paste and distillate during evaporation processing [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2021, 56: 2708-2719.
- [14] Yi Chen, Pao Li, Luyan Liao, et al. Characteristic fingerprints and volatile flavor compound variations in Liuyang Douchi during fermentation via HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. *Food Chemistry*, 2021, 361: 130055.
- [15] Arroyo-Manzanares N, Martín-Gomez A, Jurado-Campos N, et al. Target vs spectral fingerprint data analysis of Iberian ham samples for avoiding labelling fraud using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2018, 246(25): 65-73.
- [16] Daniele, Cavanna, Sandro, et al. Ion mobility spectrometry coupled to gas chromatography: A rapid tool to assess eggs freshness [J]. *Food Chemistry*, 2018, 271(15): 691-696.
- [17] Sorribes-Soriano A, De L G M, Esteve-Turrillas F A, et al. Trace analysis by ion mobility spectrometry: From conventional to smart sample preconcentration methods. A review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1026(5): 37-50.
- [18] 丁习林,王桂瑛,邹颖玲,等.基于气相色谱-离子迁移谱结合多元统计学分析 KCl 部分替代 NaCl 对宣威火腿挥发性风味化合物的影响[J].*食品科学*,2020,41(24):190-198.
- [19] 徐永霞,白旭婷,冯媛,等.基于 GC-IMS 和化学计量学分析海鲈鱼肉蒸制过程中风味物质的变化[J].*食品科学*,2021, 42(22):270-276.
- [20] 王越,王连,王愈.基于 GC-IMS 和 HS-SPME-GC-MS 的不同处理方式黑枣的挥发性成分分析[J].*食品科学*,2022,43(8): 247-254.
- [21] 李明洁,凌逍,李祥雨,等.基于气相色谱-离子迁移谱分析海鸭蛋腌制过程中蛋清挥发性风味物质的变化[J].*食品科学*,2022,43(18):200-208.
- [22] Arroyo-Manzanares N, García-Nicolás M, Castell A, et al. Untargeted headspace gas chromatography-Ion mobility spectrometry analysis for detection of adulterated honey [J]. *Talanta*, 2019, 205: 120123.
- [23] Xiao Li, Wenjia Cui, Wenliang Wang, et al. Analysis of the volatile compounds associated with pickling of ginger using headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Flavour Fragr J*, 2019, 34: 485-492.
- [24] Cavanna D, Zanardi S, Dall'asta C, et al. Ion mobility spectrometry coupled to gas chromatography: A rapid tool to assess eggs freshness [J]. *Food Chemistry*, 2019, 271: 691-696.
- [25] Chen T, Liu C, Meng L, et al. Early warning of rice mildew based on gas chromatography-ion mobility spectrometry technology and chemometrics [J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2021, 15(6): 1939-1948.
- [26] Aliao-González M J, Ferreiro-González M, Espada-Bellido E, et al. Novel method based on ion mobility spectroscopy for the quantification of adulterants in honeys [J]. *Food Control*, 2020, 114: 107236.
- [27] Li W, Chen Y P, Blank I, et al. GC×GC-ToF-MS and GC-IMS based volatile profile characterization of the Chinese dry-cured hams from different regions [J]. *Food Research International*, 2021, 142(7-8): 110222.
- [28] 江津津,贾强,谢佩桦,等.新会青柑茶与橘皮普洱茶的风味差异分析[J].*现代食品科技*,2021,37(8):266-273.
- [29] JY/T 0576-2020,氨基酸分析方法通则[S].
- [30] 江津津,欧爱芬,潘光健,等.不同产地传统海虾酱的风味特征[J].*水产学报*,2021,45(12):2072-2082.
- [31] 王栋,钱存卫,陈选荣,等.海天酱油中的挥发性风味物质研究[J].*广东化工*,2019,46(4):29-30.