

GC-MS和电子鼻联用对番茄酱风味品质的研究

舒娜, 颜娜, 望诗琪, 张振东, 余海忠, 郭壮*

(湖北文理学院食品科学技术学院, 鄂西北传统发酵食品研究所, 湖北 襄阳 441053)

摘要: 使用电子鼻和气相色谱-质谱联用技术对市售番茄调味酱的挥发性风味物质进行评价分析。研究结果表明醋酸、甲硫醚、甲基庚烯酮、3-丁炔-1-醇、乙酸乙酯、丙酮和D-柠檬酸为市售番茄酱中的主要挥发性风味物质,其平均相对含量分别为62.73%、7.95%、5.94%、5.16%、4.91%、3.63%和1.89%。基于电子鼻技术发现市售番茄酱根据其品质特征可划分为3个聚类,采用显著性分析发现不同聚类间的差异是由于芳香类物质、有机硫化物、甲烷类和乙醇类物质含量不同导致的。基于气相色谱-质谱联用技术发现风味品质较佳的番茄酱挥发性风味物质中甲基庚烯酮和甲硫醚相对含量较高而醋酸含量偏低。

关键词: 番茄酱; 风味品质; 气相色谱-质谱联用技术; 电子鼻; 主成分分析

Study on Flavor Quality of Tomato Sauce by GC-MS and Electronic Nose

SHU Na, YAN Na, WANG Shi-qi, ZHANG Zhen-dong, YU Hai-zhong, GUO Zhuang*

(Northwest Hubei Research Institute of Traditional Fermented Food, College of Food Science and Technology of Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, Hubei, China)

Abstract: The flavor profile characterizations of commercial ketchup were studied by electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that acetic acid, methyl sulfide, methyl heptane, 3-butylene-1-alcohol, ethyl acetate, acetone and D-citric acid were major volatile components in commercial ketchup, with the relative abundance of 62.73%, 7.95%, 5.94%, 5.16%, 4.91%, 3.63% and 1.89% respectively. Principal component analysis showed all commercial ketchup samples could be divided into three clusters based on electronic nose. Meanwhile, the relative abundance of aromatic compounds, organic sulfides, methane and ethanol substances were identified by significance analysis as key variables associated with the flavor quality difference. The result of GC-MS indicated that the relative abundance of methyl heptane and methyl sulfide were higher in ketchup with better flavor quality, while acetic acid showed the opposite situation.

Key words: ketchup; flavor quality; gas chromatography-mass spectrometry; electronic nose; principal component analysis (PCA)

引文格式:

舒娜, 颜娜, 望诗琪, 等. GC-MS和电子鼻联用对番茄酱风味品质的研究[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(7): 144-148

SHU Na, YAN Na, WANG Shiqi, et al. Study on Flavor Quality of Tomato Sauce by GC-MS and Electronic Nose[J]. Food Research and Development, 2019, 40(7): 144-148

基金项目: 湖北省荆楚卓越工程师协同育人计划(201657), 湖北文理学院大学生创新创业训练计划项目(2018)

作者简介: 舒娜(1998—), 女(汉), 本科, 研究方向: 食品生物技术。

* 通信作者: 郭壮(1984—), 男(汉), 副教授, 博士, 研究方向: 食品生物技术。

番茄酱是以成熟的番茄(*Lycopersicon esculentum* Mill)为原料,经清洗、打浆、去皮、去籽、浓缩后,灌装、密封、杀菌或无菌灌装而制成的罐头食品,按照可溶性固形物含量可分为低浓度、中浓度、高浓度和特高浓度番茄酱^[1]。番茄酱作为调味酱具有酸甜的口感,并富含丰富的维生素、番茄红素和纤维素等营养成分^[2],

因而深受广大消费者的喜爱。番茄酱在滋味^[3]、风味^[4]和色泽^[5]等方面的优劣直接影响了消费者对其品牌的喜爱程度。近年来,研究人员对于番茄酱展开了系列的研究,探讨了贮藏温度^[6]、光照^[7]、包装材料^[8]和原料^[9]对番茄酱品质的影响。刘梦婷等^[10]和王念等^[11]亦通过电子舌和质构仪分别对市售番茄酱的滋味品质和质构特性进行了研究,然而目前少有针对番茄酱风味品质评价的研究报道。

研究人员通常采用感官鉴评法对市售番茄酱样品的风味品质进行判别,但感官鉴评对品鉴人员要求过高,且容易受到主观因素的影响。近年来,对于食品中挥发性风味物质的研究大多采用电子鼻^[12]和气相色谱-质谱联用技术(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[13], GC-MS 目前已经在物质提纯^[14]、婴儿食品^[15]、农残检测^[16]和啤酒风味改善^[17]方面有了广泛的应用;电子鼻亦广泛应用于乳制品^[18]、果蔬制品^[19]和饮料^[20]等产品的风味评价。

本研究使用 GC-MS 和电子鼻联用技术,并采用多元统计学方法对市售番茄酱风味品质进行判别,对造成市售番茄酱风味品质存在差异的挥发性风味物质进行甄别,以期对后续番茄酱品质的改善和提升提供一定依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

分别从襄阳市武商购物广场、沃尔玛广场和万达广场采集了 19 个品牌的番茄酱样品各 1 个,共计 19 个;氯化钠:国药集团化学试剂有限公司。

GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪[配有电子轰击电离源 EI、SH-Rtx-Wax(30 m×2.25 mm×0.25 μm)色谱柱和 HS-20 顶空进样器]:日本岛津公司;PEN3 电子鼻(配备 10 个金属氧化传感器):德国 Airsense 公司;BAS224S-CW 内校型分析天平:德国赛多利斯科学仪器有限公司;HH-4 数显恒温水浴锅:常州智博瑞仪器制造有限公司。

1.2 方法

1.2.1 基于电子鼻技术市售番茄酱中敏感类型物质检测

称取 25 g 市售番茄酱样品加入 120 mL 电子鼻样品瓶中,放置于 55 °C 数显恒温水浴锅中水浴加热 20 min, 25 °C 下平衡 10 min 后插入电子鼻探头对市售番茄酱样品中挥发性风味物质进行采集,并由 10 个金属氧化电极对其进行数据采集和分析。电子鼻测定样品时会进行 95 s 的自动清洁,然后进行 90 s 自动分

析,金属氧化电极每秒测定一个响应值,连续测定 90 s,响应曲线在 60 s 后达到稳定,因此本研究选取 64、65 s 和 66 s 时的响应值,并计算其平均值为测定值。

1.2.2 基于 GC-MS 技术市售番茄酱挥发性风味物质检测

顶空进样:准确称取 10 g 市售番茄酱样品和 3 g 氯化钠搅拌均匀后加入 25 mL GC-MS 样品瓶中,采用带特氟龙的铝帽封口,55 °C 振荡预热 20 min,平衡 3 min,进样量 1 μL,进样口解析 5 min 后进入 GC-MS 分析。

GC 条件为温控程序:开始温度 33 °C 保持 4 min,以 3 °C/min 升温到 50 °C 保持 10 min,以 10 °C/min 升到 120 °C 不保持,然后以 12 °C/min 升到 200 °C 保持 7 min,进样方式:分流进样,分流比为 10:1,进样口温度:180 °C,传输线温度:150 °C,载气流量:1.0 mL/min。

MS 条件:EI 离子源,离子源温度 230 °C,连接口温度 260 °C;电子轰击能量:70 eV;质量扫描范围 33.00 amu~450 amu,采集方式:Q3 Scan,采用保留指数和 NIST14 标准质谱库定性,并采用峰面积归一化对样品中挥发性风味物质相对含量进行分析。

1.2.3 统计学方法

使用非加权组平均法(unweighted pair-group method with arithmetic means, UPGMA)对市售番茄酱整体性风味品质进行区分,使用主成分分析法(principal component analysis, PCA)和多元方差分析(multivariate analysis of variance, MANOVA)对隶属于不同聚类中市售番茄酱整体性风味品质进行分析,采用热图和 Kruskal-Wallis 检验对造成市售番茄酱风味品质差异的关键指标进行甄别。

使用 PAST 3 软件做主成分分析,其他分析均使用 MATLAB 2017b 软件;使用 MATLAB 2017b 软件绘制热图,其他图均使用 origin 8.5 绘制。

2 结果与讨论

2.1 基于 GC-MS 技术市售番茄酱挥发性风味物质分析

本研究首先使用 GC-MS 技术对市售番茄酱中挥发性风味物质种类及含量进行了测定,共检测出了 61 种挥发性风味物质,其中酸类、醇类、醛酮类、烃类、酯类和其他分别为 1、8、13、17、7 种和 15 种,平均相对含量分别为 62.73%、5.76%、11.15%、3.64%、5.11% 和 11.61%。由此可知,市售番茄酱中主要挥发性风味物质为酸类和醛酮类化合物,其中平均相对含量高于 1.0% 的挥发性风味物质及相对含量如图 1 所示。

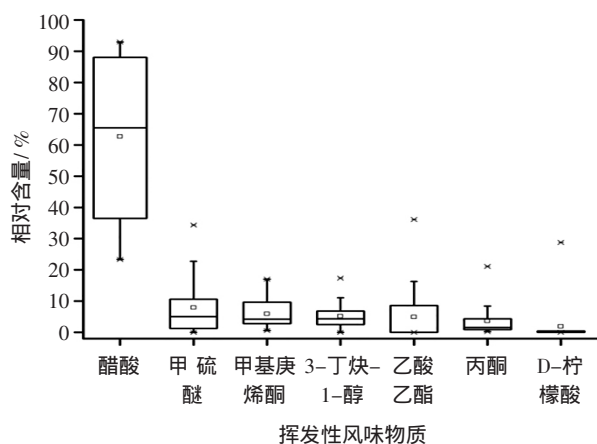


图1 市售番茄酱中主要挥发性风味物质的相对强度

Fig.1 The relative abundance of major volatile components in commercial ketchup

由图1可知,市售番茄酱中平均相对含量大于1.0%的挥发性风味物质共有7种,分别为醋酸、甲硫醚、甲基庚烯酮、3-丁炔-1-醇、乙酸乙酯、丙酮和D-柠檬酸,其平均相对含量分别为62.73%、7.95%、5.94%、5.16%、4.91%、3.63%和1.89%。番茄酱在制作过程中会适当添加一定量的醋酸以增加其番茄酱特有的风味,这可能是导致市售番茄酱中醋酸含量较高的主要原因。

2.2 基于电子鼻技术市售番茄酱风味品质区分度分析

在使用GC-MS技术对市售番茄酱挥发性风味物质种类和相对含量进行分析的基础上,本研究进一步采用电子鼻技术对番茄酱样品中挥发性物质的类型进行了测定,并结合UPGMA聚类分析对19个市售番茄酱风味的区分度进行了评价,其结果如图2所示。

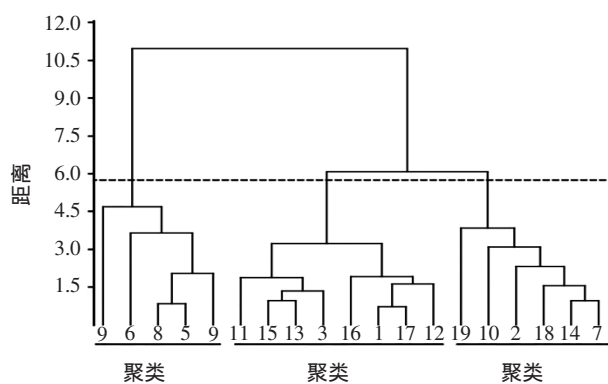


图2 基于UPGMA的市售番茄酱聚类分析

Fig.2 Cluster analysis of commercial ketchup based on UPGMA

由图2可知,19个番茄酱样品整体上可划分为3个聚类,隶属于聚类的样品有4#、5#、6#、8#和9# 5个样品,隶属于聚类的样品有1#、3#、11#、12#、

13#、15#、16#和17# 8个样品,而隶属于聚类的样品则分别为2#、7#、10#、14#、18#和19#。采用MANOVA发现,隶属于不同聚类的番茄酱样品其风味差异显著($P < 0.05$),这说明隶属于不同聚类的番茄酱样品其风味品质存在显著差异。本研究进一步以聚类结果为分组依据,结合PCA和Kruskal-Wallis检验对市售番茄酱风味品质进行了评价,进而对隶属于不同聚类间番茄酱的风味品质优劣进行了评判,主成分的方差贡献率如表1所示。

表1 主成分的方差贡献率

Table 1 Variance contribution of principal components

主成分	特征值	方差贡献率/%	累计贡献率/%
PC1	32.60	94.77	94.77
PC2	1.12	3.26	98.03
PC3	0.57	1.65	99.68
PC4	0.07	0.21	99.89
PC5	0.04	0.11	100.00
PC6	<0.001	<0.001	100.00
PC7	<0.001	<0.001	100.00
PC8	<0.001	<0.001	100.00
PC9	<0.001	<0.001	100.00
PC10	<0.001	<0.001	100.00

由表1可知,主成分PC1和PC2的特征值大于1,总方差98.03%的贡献率来自前2个主成分,其方差贡献率分别为94.77%和3.26%,说明前2个主成分代表了绝大部分原始变量的信息,因此构成市售番茄酱的典型物质类型由初始的10个降为2个相关的主成分,达到了降维的目的。基于PCA的市售番茄酱风味品质的PC1和PC2因子载荷图如图3所示。

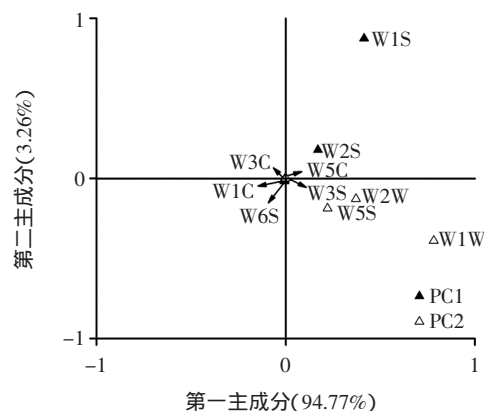


图3 基于PCA的PC1和PC2因子载荷图

Fig.3 Factor loading diagram of PC1 and PC2 based on PCA

由图3可知,PC1主要是由W1C(对芳香类物质灵敏)、W2S(对乙醇灵敏)、W3C(对芳香类物质灵敏)、

W1S(对甲烷类灵敏)和 W6S(对氢气有选择性)5 个金属传感器构成,而 PC2 主要是由 W5C(对芳香类物质灵敏)、W3S(对烷烃类物质灵敏)、W2W(对有机硫化物灵敏)、W5S(对氢氧化物灵敏)和 W1W(对有机硫化物敏感)5 个传感器构成。PC1 中载荷较高的正相关指标主要是 W1S 和 W2S,其中 W1S 的载荷量相对较高为 0.87,即 PC1 的主要差异集中在甲烷类物质、醇类和醛酮类物质,PC2 中载荷较高的正相关指标为 W2W、W5S 和 W1W,其中 W1W 的载荷量相对较高为 0.78,即 PC2 的差异主要集中在有机硫化物、砒类物质和氢氧化物。基于 PCA 的 PC1 和 PC2 因子得分图如图 4 所示。

由图 4 可知,在水平方向上,隶属于聚类 I、聚类 I-II 和聚类 II 的样品由右向左依次分布,结合因子载荷图,可以定性的认为越偏向 X 轴正方向番茄酱样品中醇类和甲烷类物质含量越高。GB/T14215-2008《番茄酱罐头》要求优级和一级番茄酱罐头均应具有番茄酱特有的滋味和气味且无异味。由此可见,隶属于聚类 II

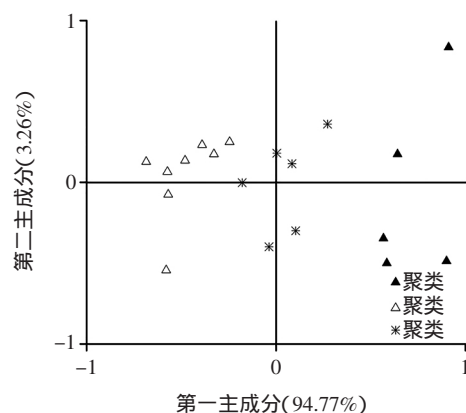


图 4 基于 PCA 的 PC1 和 PC2 因子得分图

Fig.4 Factor scores diagram of PC1 and PC2 based on PCA

的番茄酱样品具有最佳的风味品质,其次为隶属于聚类 III 的样品,而隶属于聚类 I 的番茄酱样品其风味品质最差。本研究进一步使用 Kruskal-Wallis 检验对各传感器对隶属于不同聚类番茄酱样品响应值的差异性进行了分析,结果如表 2 所示。

表 2 基于电子鼻技术各传感器对隶属于不同聚类番茄酱样品响应值的差异性分析

Table 2 Significance analysis of each sensor response in commercial ketchup samples belong to different clusters based on electronic nose

传感器	聚类	聚类	聚类	P 值
W1C	0.30(0.30, 0.26-0.34)	0.38(0.38, 0.35-0.44)	0.34(0.34, 0.31-0.38)	0.003 4
W5S	7.50(7.42, 6.94-8.25)	4.31(4.38, 3.72-4.84)	6.03(5.76, 5.24-7.05)	0.000 4
W3C	0.45(0.47, 0.41-0.47)	0.53(0.52, 0.51-0.55)	0.48(0.48, 0.46-0.50)	0.000 9
W6S	1.05(1.05, 1.04-1.06)	1.07(1.06, 1.02-1.09)	1.04(1.06, 0.91-1.07)	0.121
W5C	0.57(0.58, 0.52-0.60)	0.66(0.66, 0.60-0.70)	0.59(0.60, 0.51-0.62)	0.002 4
W1S	15.03(14.67, 13.27-18.27)	9.82(9.72, 7.85-11.45)	12.10(11.97, 10.70-14.06)	0.001 2
W1W	18.94(18.15, 17.97-21.14)	8.47(8.26, 6.68-10.29)	12.88(12.77, 10.94-14.63)	0.000 4
W2S	7.03(7.14, 6.19-8.10)	4.82(4.90, 4.34-5.11)	5.72(5.70, 5.15-6.42)	0.000 4
W2W	10.90(10.67, 10.34-11.96)	6.08(5.97, 5.14-7.33)	8.26(8.61, 6.39-9.05)	0.000 7
W3S	1.41(1.41, 1.39-1.43)	1.40(1.41, 1.34-1.42)	1.42(1.42, 1.41-1.44)	0.249

注:表中的数值为平均值(中位数,最小值-最大值)。

由表 2 可知,金属传感器 W1C、W3C 和 W5C 对隶属于聚类 II 的番茄酱样品响应值显著偏高($P < 0.05$),而金属传感器 W1S、W1W、W2S 和 W2W 呈现出相反的趋势($P < 0.05$)。由此可见,隶属于聚类 II 的番茄酱样品其芳香类物质含量较高,而有机硫化物、甲烷类和乙醇类物质的含量较低。高级醇类化合物其感官阈值较高,对于番茄酱的挥发性风味品质贡献较小,只有极少数不饱和醇类物质的感官阈值相对较低,对番茄酱风味品质贡献较大。烷烃类物质、氢气和氢氧化物因其感官阈值较高、香气较弱且相对含量较低,即不作为番茄酱的呈香物质。含硫化合物具有易辨别的特殊气味,可以增强蔬菜的风味,是洋葱和大蒜等食物的代表性风味物质,具有一定的刺激性气味。由此可

见,隶属于聚类 II 的番茄酱样品风味品质最佳。

2.3 不同聚类番茄酱挥发性风味物质的差异性分析

本研究进一步对造成市售番茄酱风味品质差异的挥发性物质进行分析,番茄酱中平均相对含量大于 1.0%挥发性风味物质相对强度的热图如图 5 所示。

由图 5 可知,隶属于不同聚类的番茄酱样品其醋酸、甲硫醚、甲基庚烯酮、乙酸乙酯和丙酮相对含量存在显著差异($P < 0.05$),隶属于聚类 II 中的番茄酱样品其醋酸平均相对含量最低,而甲基庚烯酮和甲硫醚含量显著高于隶属于聚类 I 的样品($P < 0.05$)。醋酸广泛分布于自然界中,其感官阈值较低,当浓度过高时具有强烈的刺激性醋酸味;甲硫醚本身具有不愉快的气味,但极度稀释以后具有蔬菜味的香气,常用调配

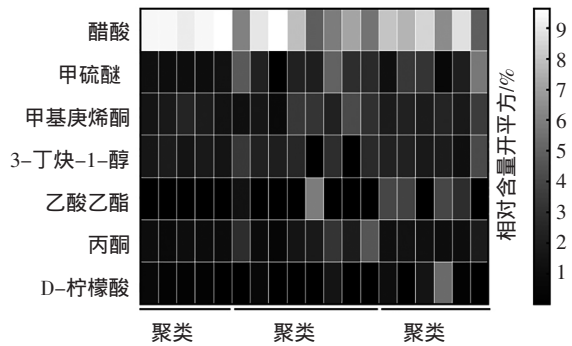


图5 市售番茄酱中平均相对含量大于1.0%挥发性风味物质相对强度的热图

Fig.5 Heat map of volatile components with average relative abundance greater than 1.0% in commercial ketchup samples

食用香精,酮类物质化合物较为稳定,并且香气持久,一般具有花香气味,甲基庚烯酮具有芳香气息。

3 结论

市售番茄酱风味品质存在较大的差异,经电子鼻分析发现风味品质较佳的番茄酱应具有较高的芳香类物质且有机硫化物、甲烷类和乙醇类物质含量较低,经GC-MS分析发现风味品质较佳的番茄酱挥发性风味物质中甲基庚烯酮和甲硫醚相对含量较高且醋酸含量偏低。

参考文献:

- [1] 国家质量技术监督局. 番茄酱罐头: GB/T14215-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- [2] ZENGBAO W, DAIPING P, CHEN W. Study on extraction process of phytoene from tomato paste[J]. *Agricultural Science & Technology*, 2017, 18(12): 2554-2556
- [3] 孙欢欢. 以浓缩番茄酱为基料的系列风味番茄酱的研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2013
- [4] NASIR M U, HUSSAIN S, QURESHI TM, et al. Characterization and storage stability of tomato ketchup supplemented with date pulp [J]. *International Journal of Agriculture and Biology*, 2014, 6(1): 57-65
- [5] 曾维丽, 李超敏. 模糊数学法在调味番茄酱感官评价中的应用[J]. *中国调味品*, 2015, 40(5): 33-35
- [6] 江英, 陈龙, 王陈强, 等. 不同温度储藏下番茄酱色泽变化及其动力学研究[J]. *食品科技*, 2014, 39(12): 281-284
- [7] 陈龙, 秦婕, 谢晓霞, 等. 光照对番茄酱储藏中与褐变相关因素的影响[J]. *食品科技*, 2014, 39(6): 66-70
- [8] 秦婕. 复合铝箔小包装番茄酱储藏期间色泽变化影响因素的研

- 究[D]. 石河子: 石河子大学, 2016.
- [9] 郑晓艳, 王正武. 复合保健黑番茄酱的研究[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(2): 70-73
- [10] 刘梦婷, 沈馨, 王念, 等. 基于电子舌技术市售番茄调味酱滋味品质的分析[J]. *食品科技*, 2016, 41(11): 248-253
- [11] 王念, 刘梦婷, 张润杰, 等. 市售番茄调味酱色泽和质构特性的评价分析[J]. *食品工业*, 2017, 38(3): 156-159
- [12] LOUTFI A, CORADESCHI S, MANI GK, et al. Electronic noses for food quality: A review[J]. *Journal of Food Engineering*, 2015, 144(1): 103-111
- [13] VINAIXA M, SCHYMANSKI EL, NEUMANN S, et al. Mass spectral databases for LC/MS- and GC/MS-based metabolomics: state of the field and future prospects[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 78(4): 23-35
- [14] HUSSEIN HM, HAMEED IH, IBRAHEEM OA. Antimicrobial activity and spectral chemical analysis of methanolic leaves extract of *Adiantum Capillus-Veneris* using GC-MS and FT-IR spectroscopy[J]. *International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research*, 2016, 8(3): 369-385
- [15] PEREIRA VL, FERNANDES JO, CUNHA SC. Comparative assessment of three cleanup procedures after QuEChERS extraction for determination of trichothecenes (type A and type B) in processed cereal-based baby foods by GC-MS[J]. *Food Chemistry*, 2015, 182(10): 143-149
- [16] SHAMSIPUR M, YAZDANFAR N, GHAMBARIAN M. Combination of solid-phase extraction with dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-MS for determination of pesticide residues from water, milk, honey and fruit juice [J]. *Food Chemistry*, 2016, 204(8): 289-297
- [17] da SILVA GC, da SILVA AAS, da SILVA LSN, et al. Method development by GC-ECD and HS-SPME-GC-MS for beer volatile analysis[J]. *Food Chemistry*, 2015, 167(2): 71-77
- [18] DING W, ZHANG Y, KOU L, et al. Electronic nose application for the determination of penicillin G in saanen goat milk with fisher discriminant and multilayer perceptron neural network analyses [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2015, 39(6): 927-932
- [19] BAIETTO M, WILSON AD. Electronic-nose applications for fruit identification, ripeness and quality grading[J]. *Sensors*, 2015, 15(1): 899-931
- [20] HUANG XC, YUAN YH, WANG XY, et al. Application of electronic nose in tandem with chemometric analysis for detection of *Alicyclobacillus acidoterrestris*-Spawned spoilage in apple juice beverage[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2015, 8(6): 1295-1304

收稿日期 2018-07-27