

# 借助电子鼻对中式传统奶酪货架期进行预测\*

伍慧方, 薛璐, 胡志和, 陈庆森

(天津市食品生物技术重点实验室, 天津商业大学食品科学与工程系, 天津, 300134)

**摘要** 使用传统的分析方法和商用电子鼻对市售 2 种中式传统奶酪的货架期进行了预测。通过 pH 值、酸度和持水力的变化速率判断产品的质量变化; 同时, 使用电子鼻对相同贮藏期的样品的顶空气味指纹进行检测。结果表明: 采用电子鼻系统中的 LDA (线性判别法) 能更准确判别出不同储藏时间的奶酪, 并且和经典的分析方法预测的货架期基本是一致的。

**关键词** 中式传统奶酪, 电子鼻, 货架期

中式传统奶酪, 也称米酒奶、宫廷奶酪、扣碗酪, 是我国特有的传统乳制品。它是由鲜牛奶和江米酒按一定比例混合, 通过米酒中的酸性蛋白酶使牛奶凝固而成的。其外观类似凝固型酸奶, 具有牛奶和米酒的香味。目前中式传统奶酪主要依靠手工制作, 却没有实现工业化批量生产, 其原因之一就是中式传统奶酪在贮藏期间产品品质不甚稳定, 货架期较短。在贮藏 5 - 6 d 以后, 就会发酸发苦, 失去了新鲜时特有的香味, 而这些变化主要与凝乳剂江米酒中的蛋白酶和脂肪酶的作用有关。通过一些经典的理化分析, 可以观察到这些变化和货架期的预测, 但是这些方法往往比较耗时而且复杂。

电子鼻技术与普通成分分析仪器相比, 它不需进行样品前处理, 很少或者几乎不用任何有机溶剂, 快速提供被测样品的整体信息, 指示样品的隐含特征<sup>[1]</sup>。通过模型参数的建立, 可以快速观察到乳制品在贮藏期间的气味变化, 进而预测产品货架期。

实验通过一些理化和感官分析的结果, 来判断电子鼻在预测中式传统奶酪中的正确性。分别用主成分分析法 (PCA)、线性判别分析法 (LDA) 和 Loadings 分析法用于货架期的预测。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

利乐无菌枕牛乳, 伊利; 江米酒, 自制; 蛋白胨、琼脂、牛肉膏、NaOH、NaCl 等均为生化试剂或分析纯。

### 1.2 仪器与设备

SORVALL RC3BP 低速冷冻离心机, 美国热电公司; DGX-9073B-2 电热鼓风恒温干燥箱, 上海福玛实验有限公司; LRH-250A 生化培养箱, 韶关市广智科技设备发展有限公司; PB-10 数字 pH 计, 德国赛多利斯; KDC-160HR 高速冷冻离心机, 科大创新股份有限公司中佳分公司; MLS-3750 全自动高压灭菌锅, 日本三洋; SW-CJ-1F 超净工作台, 苏州净化设备有限公司; PEN3 便携式电子鼻, 德国 ARSENSE 公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 中式传统奶酪的制作

按市售 2 种配方制作奶酪, 在烤箱中 80 °C 下烤制 40 min<sup>[2]</sup>, 取出晾凉后于 4 °C 冰箱中后熟 12 h, 即为产品。

#### 1.3.2 pH 值和滴定酸度的测定

在室温下放置一段时间后, 将奶酪的组织结构打破后混匀, 直接用校准后的复合 pH 电极测定奶酪的 pH 值大小; 参照国标<sup>[3]</sup>, 准确量取 10 g 样品于 150 mL 锥形瓶中, 加 40 mL 经煮沸冷却后的水及数滴 0.1 % 滴酚酞指示液, 混匀, 用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定至初现粉红色, 并在 30 s 内不褪色, 消耗的氢氧化钠标准溶液毫升数乘以 10 即为酸度 (°T)。

#### 1.3.3 持水力 (WHC) 的测定<sup>[4]</sup>

用 50 mL 离心管作为容器, 量取 40 g 奶酪原料, 制作奶酪后放入冰箱冷藏。离心前将奶酪在室温下放置 1 h, 然后在 20 °C、3 000 r/min 下离心 20 min, 取出离心管后, 倒出上清, 称量剩余的奶酪。剩余奶酪的重量占原来奶酪的重量即为持水力的大小。

#### 1.3.4 感官评价

参考文献<sup>[5]</sup>对中式传统奶酪进行感官评价, 主要包括以下几方面: 组织状态, 滋气味, 口感, 乳清析出情况; 每个方面占 5 分, 有 3 个等级, 总分为 20 分。

第一作者: 在读硕士研究生 (薛璐副教授为通讯作者)。

\* 天津市高等学校科技发展基金项目 (20070911)

收稿日期: 2009 - 10 - 19

### 1.3.5 电子鼻检测

准确称取 5 g 奶酪于 40 mL 顶空瓶中,密封 30 min,采用顶空抽样的方法用电子鼻进行检测,检测时间为 60 s,每秒采样一次,WinMuster 软件每秒自动记录一次数据,每次检测 4 个平行。清洗时间为 120 s,试验在室温 25 ℃ 下进行。

### 1.3.6 数据处理方法

本试验采用的主要分析方法有:主成分分析法(PCA),线性判别法(LDA)和负荷加载分析法(Loadings)<sup>[6]</sup>。主成分分析是将所提取的传感器多指标的信息进行数据转换和降维,并对降维后的特征向量进行线性分类,最后在 PCA 分析散点图上显示主要的两维散点图;LDA 是 DFA(识别因子法)的第一步,LDA 分析注重类别的分类以及各种组之间的距离分析,可以使组间变异与组内变异的比率达最大;Loadings 分析与 PCA 是相关的,它们都基于同一种算法。但不同的是,本试验中这种算法主要是对传感器进行研究,利用该方法可以确认特定试验样品下各传感器的相对重要性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 中式传统奶酪在贮藏期间的理化变化

#### 2.1.1 pH 值与滴定酸度的变化

分别取 2 种奶酪在不同贮藏时间的样品,测定其 pH 值和滴定酸度的变化,结果如图 1、图 2 所示。

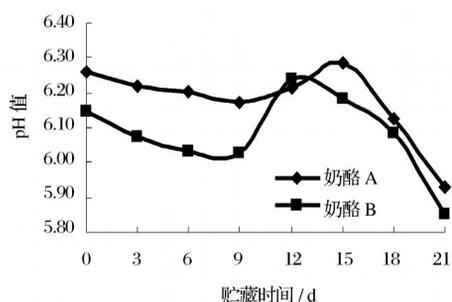


图 1 两种奶酪在贮藏期间 pH 值的变化

由图 1 和图 2 可知,2 种配方的奶酪 pH 值都呈现先降后升再降的趋势,0-9 d 缓慢下降,奶酪 A 从第 9 天开始上升至第 15 天后下降,奶酪 B 从第 9 天上升至第 12 天后下降;滴定酸度与 pH 值的变化趋势正好相反,是先升后降再升。

在前期的研究中发现中式传统奶酪的凝乳剂中含有相当多活力的脂肪酶<sup>[7]</sup>,而且在 pH 值 6.0-7.0 之间比较稳定,这正是奶酪在贮藏前中期的 pH 值变化活动范围。因此,奶酪在贮藏前期 pH 值缓慢下降

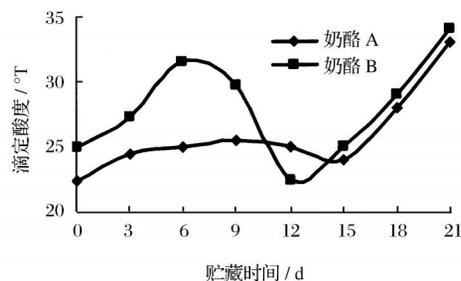


图 2 两种奶酪在贮藏期间滴定酸度的变化

滴定酸度也随之变大,是乳脂肪在凝乳剂脂肪酶的作用下,释放出游离的脂肪酸所致;另外,奶酪的凝乳剂与传统的皱胃酶相比,具有更强的蛋白质分解活力<sup>[8]</sup>,尤其在 pH 值较低环境下,乳蛋白会分解出氨和胺类,所以,到了贮藏中期,2 种奶酪的 pH 值都有所上升,而滴定酸度又随之下降;到了贮藏后期,随着乳蛋白的分解,奶酪的酪蛋白网状凝胶结构遭到破坏,乳清大量析出,微生物活动开始加速,所以,2 种奶酪的 pH 值迅速下降,滴定酸度也同时急剧升高。另外,奶酪 B 的 pH 值和滴定酸度的变化范围比奶酪 A 大,可能与奶酪 B 中添加的醋酸参与了一些化学变化有关。

#### 2.1.2 持水力的变化

分别取 2 种奶酪在不同贮藏时间的样品,测定其持水力的变化,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,2 种奶酪的持水力在整个贮藏期间基本上呈下降趋势,前 12 d 变化较缓慢,从第 12 天开始下降较快;另外,奶酪 A 的持水力从第 6 天的 86.93% 增加到第 9 天的 87.26%,奶酪 B 则从 91.29% 增加到了 91.78%。

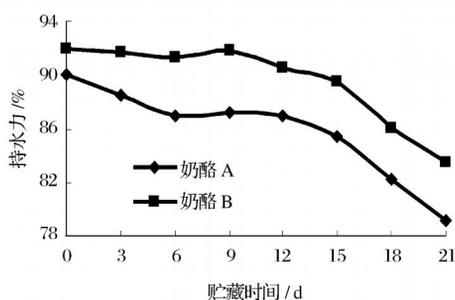


图 3 两种奶酪在贮藏期间持水力的变化

乳清析出是中式传统奶酪在贮藏期间的常见的产品缺陷。现在检测乳清析出通常使用一些经验的方法:自然的乳清析出和在外力作用下的乳清析出<sup>[9]</sup>。本试验采用离心力的方法检测中式传统奶酪

在贮藏期间凝胶强度的变化。

持水力的大小主要与奶酪的干物质含量和加工条件有关。试验中的 2 种奶酪加工条件完全一样,但是奶酪 B 的干物质含量较高,所以奶酪 B 的在贮藏期间的持水力始终比奶酪 A 高。奶酪在贮藏前期比较稳定,因此持水力变化比较缓慢。在中期有点缓慢增加可能与脂肪的水解有关。乳脂肪球作为奶酪凝胶的分散相,对其网状结构其重要作用,随着乳脂肪的缓慢水解,它与蛋白质的吸附表面积也随之增加,使得酪蛋白分子与脂肪球颗粒的相互作用增强了<sup>[10]</sup>。随着贮藏时间的延长,凝乳剂的蛋白酶活力的增加,这种网络结构逐渐破坏,凝胶保水能力变弱,因此,到贮藏后期,奶酪的持水力急剧下降。

## 2.2 感官变化

分别取两种奶酪在不同贮藏时间的样品进行感官评价,结果如图 4 所示。

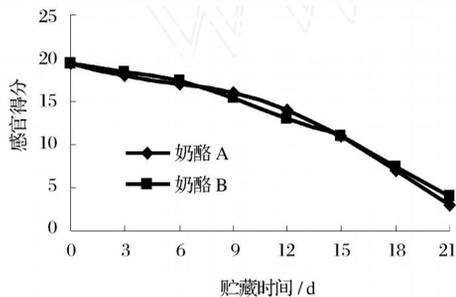


图 4 2 种奶酪在贮藏期间的感官变化

2 种奶酪在贮藏前 6 d 没有明显变化;第 9 天时,2 种奶酪出现苦味,但是奶酪 B 要比奶酪 A 明显,感官得分为 16、15.5 分;第 12 天时,苦味都有所减弱,但是已经没有了新鲜时候的香味,同时伴有微微的酸味出现,得分为 14、13 分;第 15 天时,奶酪 A 有乳清析出,奶酪 B 酸味加重,得分都是 11 分;到第 18 天和第 21 天时,2 种奶酪都是不同程度的变质,颜色发黄,奶酪 A 乳清析出较严重,奶酪 B 则有较大的哈喇味。

## 2.3 电子鼻对奶酪气味指纹分析

### 2.3.1 电子鼻对奶酪的响应

PEN3 电子鼻包含 10 个金属氧化物传感器 (W1C、W5S、W3C、W6S、W5C、W1S、W1W、W2S、W2W 和 W3S),根据传感器接触到样品挥发物后的电导率  $G$  与传感器经过标准活性碳过滤气体的电导率  $G_0$  的比值进行数据处理和模式识别。这个由传感器阵列组成的仪器主要包含以下几个部分:传感器通道、采样通道和计算机。PEN3 传感器阵列具有自

动调整、自动校准及系统自动富集 3 个功能。

图 5 中每一条曲线代表一个传感器,曲线上的点代表着奶酪的挥发成分通过传感器通道时,相对电阻率 ( $G/G_0$ ) 随检测时间的变化情况。由图 5 可看出,从初始的零气到最后样品气体的平稳过程中,相对电阻率快速增加,然后再趋于平缓。2 号传感器响应最大,6 号和 8 号次之,4 号传感器对奶酪的气味几乎没有响应。其他没有列出的传感器也有类似的结果。

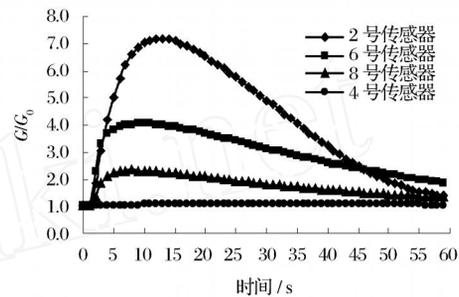


图 5 传感器响应曲线

通过电子鼻对中式传统奶酪挥发气体的响应试验,可以发现,电子鼻对其有明显的响应,并且每一个传感器对其的响应各不相同。这表明利用电子鼻 PEN3 系统测量不同贮藏时间的奶酪是可行的。本实验选取信号的峰值段作为特征值建模,进行下一步的分析。

### 2.3.2 PCA 方法分析不同贮藏时间的奶酪

奶酪 A 的 PCA 分析如图 6 所示,其中第 0 天、第 3 天和第 6 天的奶酪被很好的区分开,从第 9 天开始就有重叠区域出现了,第 18 天和第 21 天的奶酪数据采集点相当离散;第一主成分 (PC1) 贡献率为 77.43%,第二主成分 (PC2) 为 17.93%。

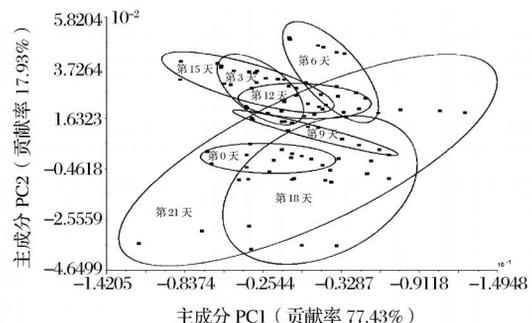


图 6 不同贮藏时间奶酪 A 的 PCA 分析

但是从主成分 PC1 和 PC2 两个主轴上看,并没有呈现一个很好的单向趋势。即随着时间的变化,其信号并不是单方向发生变化的<sup>[11]</sup>。同时各个不同贮藏时间奶酪的区分也比较困难。因此用 PCA 方法检

测不同贮藏时间的奶酪是不合适的,对奶酪 B 不再做进一步的分析。

### 2.3.3 LDA方法分析不同贮藏时间的奶酪

2种奶酪的 LDA 分析如图 7 和图 8 所示。和 PCA 分析图相比, LDA 更适合于区分不同贮藏期的奶酪。对于奶酪 A,除了第 6 天和第 9 天有部分重叠以外,其他区分相当明显,判别式 LD1 贡献 76.17%, LD2 贡献 12.09%,总贡献率达到 88.26%;对于奶酪 B,判别式 LD1 贡献 64.90%, LD2 贡献 21.05%,总贡献率为 85.95%。

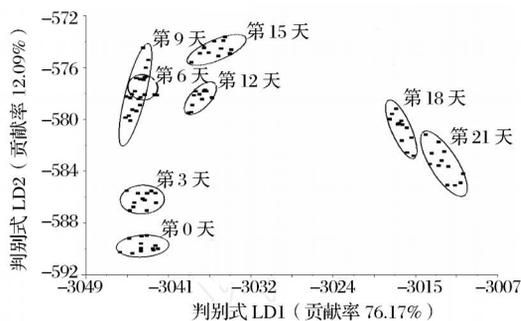


图 7 不同贮藏时间奶酪 A 的 LDA 分析

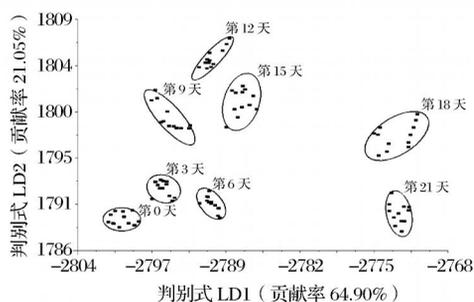


图 8 不同贮藏时间奶酪 B 的 LDA 分析

随着贮藏时间的延长,与新鲜奶酪的距离越来越远;2种奶酪的数据采集点都呈现相同的规律,即从图的左下侧按顺时针方向变化到图的右下侧。由于 LDA 分析方法注重气味速率(图 7、图 8 中各类中心点之间的距离)变化分析<sup>[12]</sup>,所以从图 7 中可以看出奶酪气味的变化速率。以奶酪 A 为例,可以看出,从第 0 天到第 3 天速率变化较小,但从第 3 天到第 6 天的过程中速率变化明显变大,而从第 6 天到第 15 天的速率变化相对比较稳定,由于第 18 天和第 21 天的奶酪在感官上已经几乎不能接受,所以和其他贮藏期奶酪很明显隔离了。奶酪 B 也有类似的速率变化规律出现。

### 2.3.4 LDA 模板的合成

为了进一步利用 LDA 分类模式判定奶酪的货架

期,将两种奶酪的 LDA 分析图合成,得到了图 9。合成的模板判别式 LD1 贡献率为 70.18%, LD2 贡献 11.19%,总贡献率为 81.37%,具有良好的区分效果。

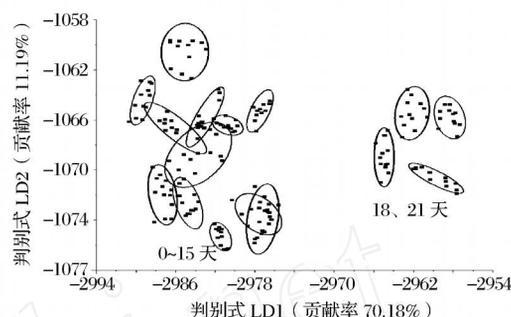


图 9 不同贮藏时间两种奶酪 LDA 分析的合成模板

从图 9 中可以看出,0-15 d 的奶酪和第 18、21 天的奶酪已经被分为 2 个集团,分别位于图 9 的两侧,很明显的将感官上已经发生很大变化的奶酪分开了,并且与理化指标的结果是一致的,可以初步判定在本实验条件下奶酪的货架期为 15 d。

### 2.3.5 Loadings 分析

Loadings 分析是为了识别传感器对于模型区分的重要性。传感器的负载参数越是接近零,说明此传感器对于整体指纹信息贡献越小<sup>[13]</sup>,相反值越大则贡献越大。

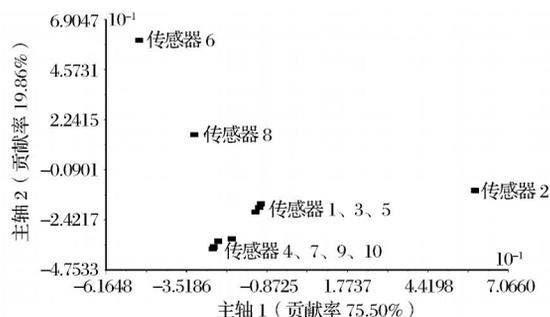


图 10 两种奶酪 Loadings 分析

图 10 表明,传感器 2、6 和 8 在当前模板下起的作用较大,而其他传感器作用较小。从 Loadings 分析图可以帮助进一步研究传感器对于奶酪气味响应值和优化传感器建模。

## 3 结论

越来越多的研究表明,运用电子鼻技术进行气味分析,客观、准确而快捷,重复性好,这是人和动物的鼻子所不及的。本次研究表明,电子鼻可以用来监控中式传统奶酪在贮藏期间的气味的变化过程。和传

统的理化分析相比,电子鼻不需要给出具体的化学物质的变化,只需要给出数字的指纹图谱,正是这些指纹信息的变化为中式传统奶酪货架期预测提供了依据<sup>[14]</sup>。采用电子鼻系统中的LDA(线性判别法)比PCA(主成分分析法)更能准确判别出不同储藏时间的奶酪;利用Loadings分析可得知,传感器2、6和8在判断不同储藏时间的奶酪上起到了较大的作用。其他经典的分析方法和感官评定得到的结果有力的支持了电子鼻的方法的可行性,同时,两者用来推测货架期是一致的。

### 参 考 文 献

- [1] 唐月明, 王俊. 电子鼻技术在食品检测中的应用[J]. 农机化研究, 2006(10): 169 - 172.
- [2] 滕国新. 酒曲中根霉凝乳酶性质及对扣碗酪凝乳质地影响的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2005.
- [3] 乳与乳制品卫生标准的分析方法[S]. GB/T 5009.46—2003.
- [4] Serra M, Trujillo A J, Quevedo J M, et al. Acid coagulation properties and suitability for yogurt production of cows' milk treated by high-pressure homogenization[J]. International Dairy Journal, 2007, 17: 782 - 790.
- [5] 薛璐, 张会, 陈历俊. 米酒奶凝乳剂(江米酒发酵特性的研究[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(6): 114 - 116.
- [6] Gómez A H, Hu G X, Wang J, et al. Evaluation of tomato maturity by electronic nose[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2006, 54: 44 - 52.
- [7] 薛璐, 胡志和, 洪振威. 江米酒脂肪酶酶学特性的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(9): 393 - 395.
- [8] 刘振民, 程涛, 张惠星, 等. 江米酒乳凝固特性研究[J]. 中国乳品工业, 2000, 28(2): 3 - 6.
- [9] Lucey J A, Tamehanab M, Singh H. Effect of heat treatment on the physical properties of milk gels made with both rennet and acid[J]. International Dairy Journal, 2001, 11: 559 - 565.
- [10] Ferragut V, Cruz N S, Trujillo A J. Physical characteristics during storage of soy yogurt made from ultra - high pressure homogenized soymilk[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 92: 63 - 69.
- [11] Gómez A H, Wang J, Hu G X, et al. Electronic nose technique potential monitoring mandarin maturity[J]. Sensors and Actuators B, 2006, 113: 347 - 353.
- [12] 胡桂仙, 王俊, 海铮, 等. 不同贮藏时间柑橘电子鼻检测研究[J]. 浙江农业学报, 2006, 18(6): 458 - 461.
- [13] Zhang H M, Wang J, Tian X J, et al. Optimization of sensor array and detection of stored duration of wheat by electronic nose[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 82: 403 - 408.
- [14] Benedetti S, Sinelli N, Buratti S, et al. Shelf Life of Crescenza Cheese as Measured by Electronic Nose[J]. Journal of Dairy Science, 2005, 88(9): 3 044 - 3 051.

## Shelf Life Prediction of Chinese Traditional Cheese by Means of Electronic Nose

Wu Huifang, Xue Lu, Hu Zhihe, Chen Qingsen

(Tianjin Key Laboratory of Food Biotechnology, Department of Food Science and Technology,  
Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

**ABSTRACT** The shelf life of two Chinese traditional cheese was measured using classical analysis and a commercial electronic nose. To determine quality decay through changes of pH, acidity and WHC (water hold capacity); The quality of cheese aroma was evaluated by inspecting the headspace fingerprint of the same set of samples using the electronic nose. The results of this study showed that electronic nose was able to identify the above cheese by LDA method. The shelf life ranges obtained by the electronic nose and traditional analytical techniques are substantially similar.

**Key words** Chinese traditional cheese, electronic nose, shelf life