

# 利用电子鼻分析熬制时间对 3 种食用菌汤风味的影响

李 琴, 朱科学, 周惠明\*

(江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122)

**摘 要:** 对香菇、双孢蘑菇、牛肝菌 3 种食用菌进行熬制, 得到不同熬制时间的菌汤。利用电子鼻技术对菌汤分别进行测定, 通过主成分分析(PCA)和线性判别分析(LDA)两种分析方法对所得数据进行分析。结果表明: 利用 PCA 不能很好区分不同熬制时间的菌汤风味, 但能区分不同品种菌汤的风味, 说明 PCA 是分辨不同种类菌汤的有效分析方法; 利用 LDA 能明显区分不同种类食用菌汤及不同熬制时间的菌汤风味, 说明 LDA 是分辨不同菌汤风味的有效分析方法。

**关键词:** 食用菌; 电子鼻; 主成分分析(PCA); 线性判别分析(LDA)

Electric Nose Analysis of the Effect of Cooking Time on the Flavor of Three Species of Edible Mushroom Soups

LI Qin, ZHU Ke-xue, ZHOU Hui-ming\*

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** In order to find a robust method to evaluate mushroom soup flavor, three species (*shiitake*, *Agaricus bisporus* and *Boletus edulis*) of edible mushroom soups at different cooking times were analyzed by electric nose. The data obtained were analyzed by the methods of principle component analysis (PCA) and linear discrimination analysis (LDA). PCA failed to distinguish mushroom soups from the same species at different cooking times, but could succeed in distinguishing mushroom soups from different species. However, LDA could effectively distinguish both cooking time and mushroom species.

**Key words:** edible mushroom; electric nose; PCA; LDA

中图分类号: TS255.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)16-0151-05

食品的风味是食品的重要品质之一, 风味主要取决于挥发性成分的组成, 对这些挥发性成分的常用检测方法主要是通过人的感官评定和气相色谱-质谱(GC-MS)等仪器分析。但人的感官评定存在抽象性和主观性, 而采用仪器分析, 由于各种萃取手段使样品风味有一定的损失或改变, 不能体现食品原始的风味特征。而电子鼻——一种电化学传感器, 具有特异的模式识别系统, 能快速识别简单和复杂的挥发性成分, 为食品加工过程的质量控制和风味检测提供简单直接的结果。该技术在国外食品和香精香料上已广泛应用, 而在国内尚处于研发试验阶段。目前电子鼻的应用主要集中在果蔬成熟度和储藏期的检验<sup>[1-4]</sup>、油脂氧化的检测<sup>[5]</sup>、食品微生物污染检测<sup>[6]</sup>、饮料及酒的识别<sup>[7-8]</sup>、肉制品香精的识别<sup>[9]</sup>以及谷物的储藏检验<sup>[10]</sup>。

食用菌是一种营养、风味俱佳的食物, 它含有丰富的蛋白质、膳食纤维及多种矿物质和维生素, 而脂肪含量相对较低, 同时, 食用菌还含有多种生物活性物质, 具有抗癌、降血压、降低胆固醇等多种功效, 是药食同源的保健食品原料<sup>[11]</sup>。目前, 对食用菌风味成分的研究较多, 但对食用菌特征风味及加热后食用菌风味变化的研究较少, Misharina 等<sup>[12]</sup>对烹调后的牛肝菌的风味进行检测分析, 表明加热后风味成分发生了变化; Cho 等<sup>[13]</sup>对烹调后的与原始的松茸的风味成分进行了比较, 结果表明在加工过程中产生了许多新的风味成分。目前, 对菌汤的风味研究较少, 特别是对菌汤熬制过程中风味的变化鲜见报道。虽然研究者利用 GC-MS 测定了多种食用菌的挥发性风味物质<sup>[14]</sup>, 但对这些风味物质在加工过程中变化的检测, 鲜见报道。Kaneki

收稿日期: 2009-11-24

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划项目(2008BADA1B05)

作者简介: 李琴(1982—), 女, 博士研究生, 主要从事方便食品及品质改良研究。E-mail: liqin200809.funny@163.com

\* 通信作者: 周惠明(1957—), 男, 教授, 博士, 主要从事方便食品及品质改良研究。E-mail: hmzhou@jiangnan.edu.cn

等<sup>[15]</sup>利用一种由一个氨气电极,一个硫化氢电极和氧化还原气电极组成的电位计气敏元件(即后来的电子鼻)对肉汤和鸡汤的香气进行检测,结果表明:这些传感器对汤的风味物质如吡嗪类、呋喃类、硫化物、醛类,酮类有特征性响应。故本实验采用电子鼻技术对3种食用菌汤的挥发性风味进行检测,分析不同熬制时间的食用菌汤的挥发性风味的变化,对食用菌汤风味的控制进行探索性研究,目的在于寻找一种对食用菌汤的风味快速有效的客观评价方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

双孢蘑菇、牛肝菌 上海大山生物技术有限公司;香菇 市售。3种食用菌均为干制品。

### 1.2 仪器与设备

PEN3 便携式电子鼻购自德国 Airsense 公司。电子鼻系统工作过程为:样品经密封一段时间后,将其顶空气体经采样通道泵入到电子鼻中,传感器因吸附了一定量的挥发性物质,电导率发生变化,该信号被数据采集系统获取并存储于计算机中。采样完成后,经活性炭过滤之后的洁净空气被泵入电子鼻,对传感器进行清洗并使其恢复到初始状态。PEN3 电子鼻包含 10 个金属氧化物传感器阵列,各个传感器的名称及性能描述见表 1,这个由传感器阵列组成的仪器主要包括传感器通道、采样通道和计算机。

表 1 PEN3 的标准传感器阵列

Table 1 Details of 10 sensors for PEN3 portable electric nose

阵列序号	传感器名称	性能描述	气体
1	W1C	芳香成分	甲苯, 10mL/m <sup>3</sup>
2	W5S	灵敏度高,对氮氧化物很灵敏	NO <sub>2</sub> , 1mL/m <sup>3</sup>
3	W3C	氨水,对芳香成分灵敏	苯, 10mL/m <sup>3</sup>
4	W6S	主要对氨气有选择性	H <sub>2</sub> , 100mL/m <sup>3</sup>
5	W5C	烷烃,芳香成分	丙烷, 1mL/m <sup>3</sup>
6	W1S	对甲烷灵敏	CH <sub>4</sub> , 100mL/m <sup>3</sup>
7	W1W	对硫化物灵敏	H <sub>2</sub> S, 1mL/m <sup>3</sup>
8	W2S	对乙醇灵敏	CO, 100mL/m <sup>3</sup>
9	W2W	芳香成分,对有机硫化物灵敏	H <sub>2</sub> S, 1mL/m <sup>3</sup>
10	W3S	对烷烃灵敏	CH <sub>4</sub> , 10mL/m <sup>3</sup>

## 1.3 方法

### 1.3.1 菌汤熬制

将食用菌粉碎,过 100 目筛后,按 1:30 料液比室温浸泡 2h,用电磁炉进行熬制,先大火加热使水沸腾,然后调至小火分别熬制不同的时间:0、15、30、45min。将熬制的汤置于玻璃瓶中,并对其进行编号(表 2),用保鲜膜封口,待测。其中,0min 指水沸腾起始时间。

表 2 不同熬制时间的菌汤编号

Table 2 Numbers of edible mushroom soups

食用菌种类	熬制时间/min			
	0	15	30	45
香菇	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
双孢蘑菇	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>
牛肝菌	9 <sup>#</sup>	10 <sup>#</sup>	11 <sup>#</sup>	12 <sup>#</sup>

### 1.3.2 样品检测参数

样品间隔 1s,样品准备时间 3s,测试时间 40s,测量计数 1s,清洗时间 50s,零点计数 100s,自动调零时间 10s,自动稀释 0,内部流量 300mL/min,进样流量 300mL/min。

### 1.3.3 主成分分析法(PCA)

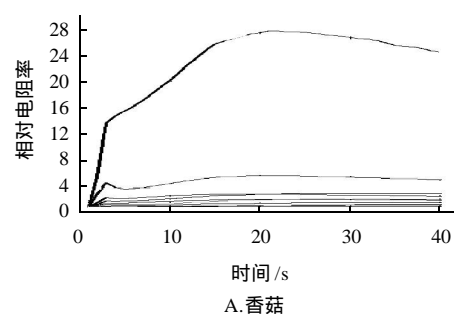
PCA 是将所提取的传感器多指标的信息进行数据转换和降维,并对降维后的特征向量进行线性分类,最后在 PCA 分析的散点图上显示主要的两维散点图。PC<sub>1</sub> 和 PC<sub>2</sub> 上包含了在 PCA 转换中得到的第一主成分和第二主成分的贡献率,贡献率越大,说明主要成分可以较好地反映原来多指标的信息。

### 1.3.4 线性判别分析(LDA)

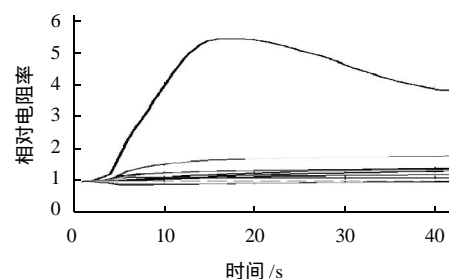
LDA 是研究样品所属类型的一种统计方法。LDA 分析时,利用所有传感器的信号以提高分类的准确性。LDA 分析更加注重样品在空间中的分布状态及彼此之间的距离分析,将样品信号数据通过运算法则投影到某一方面,使得组与组之间的投影尽可能分开。

## 2 结果与分析

### 2.1 电子鼻对食用菌汤芳香特征的响应



A. 香菇



B. 双孢蘑菇

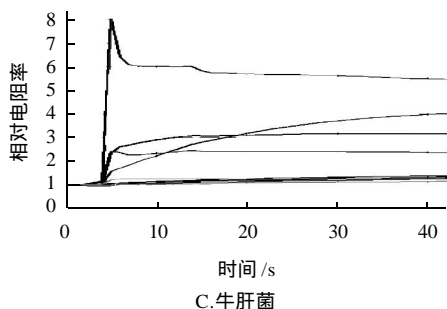
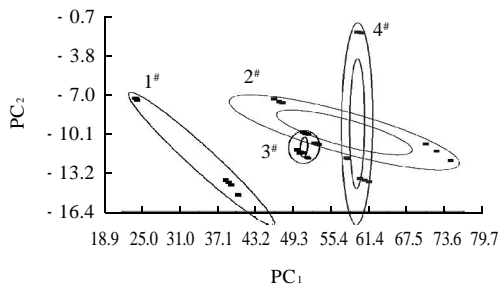


图1 10个传感器对3种食用菌风味的响应图  
Fig.1 Response graphs of 10 sensors to shiitake flavor, *Agaricus bisporus* flavor and *Boletus edulis* flavor

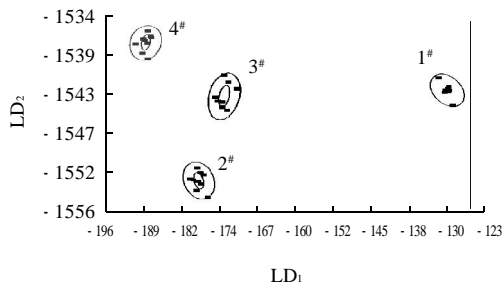
由图1可见, 10个传感器对3种菌汤的风味都有一定的响应, 且有的传感器响应信号非常强, 在36~38s时信号较稳定。电子鼻对食用菌汤的芳香成分有明显的响应, 说明利用电子鼻测定不同熬制时间的食用菌汤的风味变化是可行的。

2.2 熬制时间对香菇汤风味的影响



PC<sub>1</sub> 贡献率 91.63% ; PC<sub>2</sub> 贡献率 7.67%。

图2 香菇汤 PCA 图  
Fig.2 PCA graph for shiitake soup



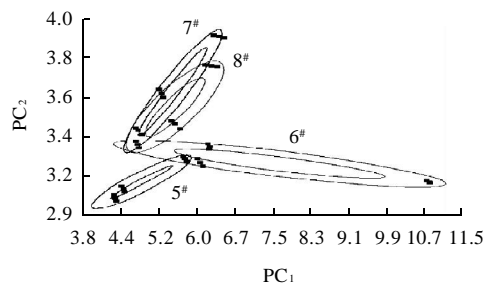
LD<sub>1</sub> 贡献率 92.91% ; LD<sub>2</sub> 贡献率 5.63%。

图3 香菇汤 LDA 图  
Fig.3 LDA graph for shiitake soup

熬制 15min 后的香菇汤风味上有部分重叠(图2), 说明风味物质有一定的共性, 利用 PCA 方法区分不同时间的香菇汤不太合适。而 LDA 分析可以很好区分不同时间香菇汤(图3), 判别式 LD<sub>1</sub> 和 LD<sub>2</sub> 的贡献率分别为 92.91% 和 5.63%, 说明 LD<sub>1</sub> 的贡献率较大。由于 LDA

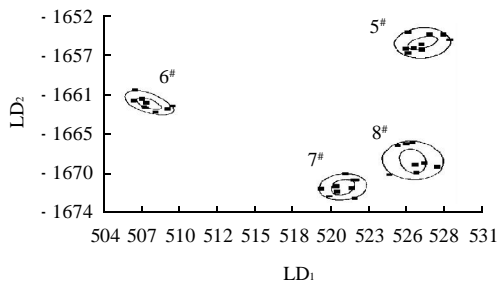
分析方法注重菌汤芳香速率变化(图3中各类中心点间的距离), 熬制 0min 与熬制 15min 后的 LD<sub>1</sub> 变化很大, 说明熬制起始阶段香菇芳香成分的变化很大, 这种变化主要是由于熬制过程产生了大量新的风味成分, 由于起始阶段风味前体物质(蛋白质、多糖等)比较丰富, 加热使其发生了降解, 并促使降解产物间的相互作用, 如氨基酸与还原糖之间的美拉德反应, 因此风味变化较大, 而从 15min 后 LD<sub>1</sub> 变化不是太大, LD<sub>2</sub> 变化较大, 说明风味前体物质随熬制时间的增长逐渐减少, 风味的变化则主要是由于新的风味物质间的相互作用而引起的。由此看出, 菌汤经熬制后与原始的菌汤风味有很大的区别, 表明熬制加工对香菇风味成分的变化影响很大, 而 30min 后延长熬制时间只是引起风味特征的较小变化。

2.3 熬制时间对双孢蘑菇汤风味的影响



PC<sub>1</sub> 贡献率 96.04% ; PC<sub>2</sub> 贡献率 2.53%。

图4 双孢蘑菇汤 PCA 图  
Fig.4 PCA graph for *Agaricus bisporus* soup



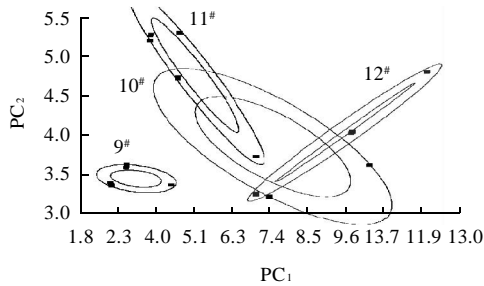
LD<sub>1</sub> 贡献率 54.07% ; LD<sub>2</sub> 贡献率 34.17%。

图5 双孢蘑菇汤 LDA 图  
Fig.5 LDA graph for *Agaricus bisporus* soup

从 PC<sub>1</sub> 和 PC<sub>2</sub> 两个主轴上分析(图4), 可以看出熬制不同时间的双孢蘑菇汤并没有呈现明显的变化趋势, 表明提取所有传感器的特征值利用 PCA 分析法对不同时间双孢蘑菇汤的风味分析不太合适。而从 LDA 分析图(图5)可以看出, 不同时间的双孢蘑菇汤能明显区分, 从判别式 LD<sub>1</sub> 看出, 熬制 15min 的双孢蘑菇汤与其他时间有明显的区别, 这与 Picardi 等<sup>[16]</sup>报道的食用菌经加工后的风味物质有所变化, 煮 15min 后有新的物质产生的结论

一致。这也是由于熬制起始大量风味前体物质的降解和相互作用引起的。而熬制时间增加至 45min 后与 0min 汤在  $LD_1$  方向没有明显差别, 只在  $LD_2$  方向有一定差别, 这说明经过熬制的汤仍然保持了部分双孢蘑菇原有的风味。总体看来, 熬制不同时间的双孢蘑菇汤风味有一定的差异, 说明熬制时间对双孢蘑菇汤风味的影响较大。

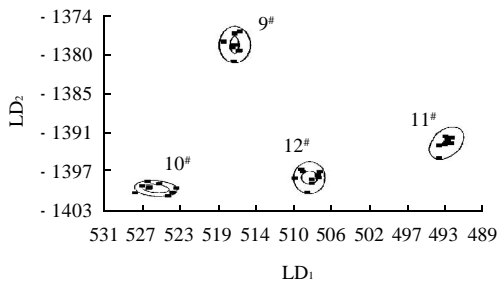
#### 2.4 熬制时间对牛肝菌汤风味的影响



PC<sub>1</sub> 贡献率 92.44% ; PC<sub>2</sub> 贡献率 6.01%。

图 6 牛肝菌汤 PCA 图

Fig.6 PCA graph for *Boletus edulis*



$LD_1$  贡献率 64.19% ;  $LD_2$  贡献率 31.66%。

图 7 牛肝菌汤 LDA 图

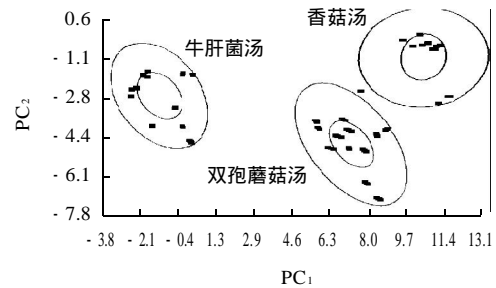
Fig.7 LDA graph for *Boletus edulis*

熬制过程中牛肝菌汤的风味变化与香菇汤的 PCA 分析相似(图 6), 15min 后, PCA 图有交叉, 不能区分, 而图 7 中 LDA 分析可以明显区分不同熬制时间的汤风味, 其中,  $LD_1$  的贡献率为 64.19%,  $LD_1$  与  $LD_2$  贡献率之和为 95.85%, 说明不同时间汤的风味差异主要由第一判别式  $LD_1$  决定, 而从图 7 可以看出, 熬制 15min 后, 在  $LD_2$  方向变化很大, 而  $LD_1$  方向变化不大, 熬制 30min 后,  $LD_1$  方向变化很大, 说明直到 30min 后菌汤的风味成分才产生明显的变化, 这与香菇和双孢蘑菇汤的风味变化规律有所不同, 说明菌汤风味虽然对熬制时间有一定的依赖性, 但不同种类的食用菌在熬制过程中风味成分的形成和变化也受到其自身成分的影响。

#### 2.5 不同种类食用菌汤风味比较

不同种类, 不同熬制时间的食用菌汤的综合比较结果表明, PCA 方法能明显区分 3 种食用菌汤(图 8), 而

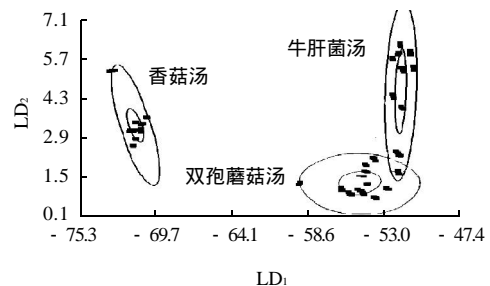
LDA(图 9), 双孢蘑菇汤和牛肝菌汤的风味有一定的交叉, 说明这两种菌汤的风味有一定的共性。但综合以上两种分析方法可以看出, 3 种食用菌汤能够被电子鼻分辨, 说明菌汤即使经过熬制, 不同品种食用菌仍然保持其特有的风味, 其原因是由于不同食用菌的成分的差异造成加热过程产生的风味的差异, 这一结论与 Misharina 等<sup>[12]</sup>的研究结果一致, 他们认为煮过的牛肝菌和平菇风味的差异主要是由于牛肝菌中的不饱和脂肪酸含量较高引起的。因此, 食用菌的种类是决定菌汤风味的重要因素。



PC<sub>1</sub> 贡献率 67.79% ; PC<sub>2</sub> 贡献率 26.66%

图 8 3 种菌汤 PCA 图

Fig.8 PCA graphs for three species of mushroom soups



$LD_1$  贡献率为 88.36% ;  $LD_2$  贡献率为 3.35%。

图 9 3 种菌汤的 LDA 图

Fig.9 LDA graphs for three species of mushroom soups

### 3 讨论

利用 PCA 不能很好地地区分不同熬制时间的菌汤风味, 但能区分不同品种菌汤的风味, 表明 PCA 是分辨不同种类菌汤的有效分析方法; 利用 LDA 能明显区分不同种类食用菌汤及不同熬制时间的菌汤风味, 说明 LDA 是分辨不同菌汤风味的有效分析方法。综上可以看出不同熬制时间的菌汤风味存在明显区别, 说明熬制时间对菌汤风味有很大影响。

电子鼻技术对不同熬制时间的菌汤风味的测定结果表明, 这一技术对食用菌汤熬制过程风味的变化具有识别能力, 而 PCA 和 LDA 是对各种食用菌汤的风味分析的有效方法, LDA 分析方法表明, 菌汤熬制过程中风味成分发生了很大变化, 这主要是因为加热过程中

食用菌的各种成分(蛋白质、脂肪、碳水化合物)的降解;小分子的降解,主要是氨基酸与糖类的斯特雷克降解;以及热加工过程中的重要反应——美拉德反应,产生了大量内酯类、呋喃类及吡嗪类等芳香成分。电子鼻对不同时间的菌汤有很好的区分,说明电子鼻的传感器对这些风味成分有很好的响应,也说明熬制时间是影响菌汤风味的重要因素。通过对3种食用菌汤风味的比较可以看出,经过不同时间的熬制,不同种类的食用菌汤也能明显区分,这主要是由于不同种类的食用菌的风味前体物质的差异造成的,由于这种差异,使各种食用菌在经过加工后产生了各自特有的风味成分。由此说明,食用菌种类对风味有很大影响,熬制后,不同种类的食用菌汤仍然保持了本身特有的风味特征。通过这种快速检测方法,可以看出菌汤在熬制过程中挥发性风味发生了变化,若想得知风味成分的组成,需要结合仪器如GC-MS、GC-O及感官评定进一步分析。

#### 参考文献:

- [1] 胡桂仙, 王俊, 海铮, 等. 不同储藏时间柑橘电子鼻检测研究[J]. 浙江农业学报, 2006, 18(6): 458-461.
- [2] 张晓华, 常伟, 李景明, 等. 电子鼻技术对苹果贮藏期的研究[J]. 现代科学仪器, 2007, 17(6): 120-123.
- [3] GÓMEZ A H, HU Guixian, WANG Jun, et al. Evaluation of tomato maturity by electronic nose[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2006, 54: 44-52.
- [4] SAEVELS S, LAMMERTYN J, BERNA A Z, et al. An electronic nose and a mass spectrometry based electronic nose for assessing apple quality during shelf life[J]. Postharvest Biology and Technology, 2004, 31: 9-19.
- [5] BENEDETTI S, DRUSCH S, MANNINO S. Monitoring of autooxidation in LCPUFA-enriched lipid microparticles by electronic nose and SPME-GCMS[J]. Talanta, 2009, 78: 1266-1271.
- [6] CONCINA I, FALASCONI M, GOBBI E, et al. Early detection of microbial contamination in processed tomatoes by electronic nose[J]. Food Control, 2009, 20: 873-880.
- [7] 鲁小利, 海铮, 王俊. 可乐饮料的电子鼻检测研究[J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2006, 32(6): 677-682.
- [8] 史志存, 李建平, 马青, 等. 电子鼻及其在白酒识别中的应用[J]. 仪表技术与传感器, 2000(1): 34-37.
- [9] 张晓敏, 朱丽敏, 张捷, 等. 采用电子鼻评价肉制品中的香精质量[J]. 农业工程学报, 2008, 24(9): 175-178.
- [10] MASOERO G, SALA G, PEIRETTI P G. Development of near infrared (NIR) spectroscopy and electronic nose (EN) techniques to analyse the conservation quality of farm silages[J]. Journal of Food Agriculture and Environment, 2007, 5(1): 172-177.
- [11] KIM M Y, SEGUIN P, AHN J K, et al. Phenolic compound concentration and antioxidant activities of edible and medicinal mushrooms from Korea[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(16): 7265-7270.
- [12] MISHARINA T A, MUHUTDINOVA S M, ZHARIKOVA G G, et al. The composition of volatile components of cepe (*Boletus edulis*) and oyster mushrooms (*Pleurotus ostreatus*)[J]. Applied Biochemistry and Microbiology, 2009, 45(2): 187-193.
- [13] CHO I H, KIM S Y, CHOI H K, et al. Characterization of aroma-active compounds in raw and cooked pine-mushrooms (*Tricholoma matsutake* Sing.)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54: 6332-6335.
- [14] de PINHO P G, RIBEIRO B, GONÇALVES R F, et al. Correlation between the pattern volatiles and the overall aroma of wild edible mushrooms[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56: 1704-1712.
- [15] KANEKIN, TANAKA H, SHIMADA K, et al. Measurement of aroma of soup using potentiometric gas sensor[J]. Sensors and Materials, 2002, 14(2): 109-118.
- [16] PICARDI S M, ISSENBERG P. Volatile constituents of mushrooms (*Agaricus bisporus*): changes which occur during heating[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1973, 21(6): 959-962.