

电子鼻检测鸡蛋货架期新鲜度变化

刘 明, 潘磊庆, 屠 康^{*}, 刘 鹏

(南京农业大学食品科技学院, 南京 210095)

摘 要: 该文旨在通过气味检测鸡蛋的新鲜度。利用德国 AIRSENSE 公司 PEN3 型电子鼻对鸡蛋在 20℃, 70%相对湿度条件下罗曼鸡蛋货架期的气味进行了无损检测。通过测定哈夫单位, 建立了不同货架期气味与鸡蛋哈夫单位等级的对应关系。首先, 分析并对比了第 0 天与第 36 天的完整鸡蛋与蛋液所产生气体的变化情况, 确定氨氧化物、烷烃和醇类等是鸡蛋贮藏中产生的恶化气体。其次, 结合电子鼻, 利用主成分分析、线性判别等多元统计方法进行数据分析, 对不同货架期、不同等级的鸡蛋进行归类区分, 发现线性判别 (LDA) 效果优于主成分分析法 (PCA)。结合载荷分析, 确认了检测鸡蛋新鲜度的主要传感器 S1、S2、S3、S5、S6、S8。初步证明了气体传感器和模式识别方法在电子鼻区分鸡蛋货架期新鲜度的可行性, 为建立利用气体传感器监控鸡蛋新鲜度的方法提供实验基础和理论依据。

关键词: 无损检测, 主成分分析, 载荷, 电子鼻, 鸡蛋, 新鲜度, 线性判别分析

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2010.04.054

中图分类号: TP216, TS253.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2010)-04-0317-05

刘 明, 潘磊庆, 屠 康, 等. 电子鼻检测鸡蛋货架期新鲜度变化[J]. 农业工程学报, 2010, 26(4): 317—321.

Liu Ming, Pan Leiqing, Tu Kang, et al. Determination of egg freshness during shelf life with electronic nose[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(4): 317—321. (in Chinese with English abstract)

0 引 言

中国是世界第一产蛋大国, 蛋品消费需求持续快速增长, 中国人均禽蛋在过去 10 a 里分别增长了 51%, 达到人均占有 22 kg。目前的鸡蛋多为大规模产业化生产, 在蛋品的加工、贮藏与销售流通当中易受内外环境因素的影响而发生品质劣变。目前, 对其品质和新鲜度的分级主要还是靠人工及理化指标的检测来确定, 生产效率较低, 难以对蛋品在贮藏中新鲜度及品质的变化实施快速检测。禽蛋的新鲜度指标直接关系到蛋品的等级、质量, 也关系到禽蛋加工产品的质量。如何改进检测技术, 提高经济效益, 已经成为中国当前及未来亟待解决的问题^[1]。

国内外学者已经在光学、电磁学、动力学等方面对鸡蛋的新鲜度、裂纹、异常蛋进行了无损检测方面的研究^[2]。在鸡蛋新鲜度的检测方面, 赵红霞^[3]利用超弱发光图像探测系统研究了鸡蛋在贮藏期中的发光情况, 证明弱发光作为鸡蛋生理生化反应的综合指标, 用于测定鸡蛋鲜度, 方法简单、无损伤、灵敏度高。王巧华^[4]利用机器视觉装置与有效图像处理获取蛋黄和气室特征, 选取

蛋黄与整蛋面积比值、气室高度与整蛋长轴长度比值作为形态特征参数, 建立了 2 个特征值与新鲜度的关系模型, 通过 2 个特征模型判别鸡蛋新鲜度的正确率分别为 91%、93%。魏小彪^[5]用机器视觉装置获取鸡蛋颜色的亮度、蛋形指数, 用声音采集装置获取声音的功率谱面积、共振峰频率、X 轴方向的质心, 获取鸡蛋新鲜度与其图像特征参数和声音特征参数之间的最优关系, 所建模型判别鸡蛋新鲜度的正确率为 92%。

蛋液腐败过程中, 蛋白质产生胺类、硫化氢、甲烷等, 脂肪产生低分子脂酸醇等, 糖类产生低级脂肪酸、二氧化碳、甲烷、氢气等物质。然而对于鸡蛋气味方面无损检测的研究, 国外研究较少, 国内利用气味对鸡蛋品质的无损检测研究还鲜有报道。在国外, Brown 等人^[6]对恶化的蛋液分析发现二甲基硫化物、二甲基二硫化物、二甲基三硫化物、硫代乙酸甲酯、甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、2-丁酮和乙酸乙酯, 这些甲基硫化物与品质劣变及气味可接受程度之间有极大的相关性。Alyssa 等人^[7]利用鸡蛋液常温美拉德反应的初级产物呋喃甲基赖氨酸 (furosine) 作为评价鸡蛋新鲜度的标志。

目前, 国外采用气相色谱法和气质联用等技术检测禽蛋的挥发性成分, 其费用昂贵、检测周期长, 且无法整体反映气体信息, 而应用电子鼻可全面反映禽蛋挥发成分的整体信息, 并对其进行实时检测。Sumana 等人^[9]研究了基于人工模拟嗅觉系统 (AOS, artificial olfactory system) 的金属氧化物半导体技术对蛋白、蛋黄液新鲜度的评价检测, 表明 AOS 可以检测品质劣变过程中的化学成分 (有机酸) 和微生物的变化。Dutta 等人^[10]用 4 个廉价的商用氧化锌传感器组成的气体传感器阵列检测了 4 组鸡蛋在 20~40 d 贮藏情况下的新鲜度, 并用多元统计

收稿日期: 2009-08-01 修订日期: 2009-12-01

基金项目: 科技部 863 计划 (2007AA10Z213); 江苏省农业攻关项目 (BE2007320); 校青年科技创新基金 (Y200827)

作者简介: 刘 明 (1985—), 男, 山东曲阜人, 博士生, 主要从事农产品无损检测方面的研究工作。南京卫岗 1 号 南京农业大学食品科技学院, 210095。Email: 2009208011@njau.edu.cn

*通信作者: 屠 康 (1968—), 男, 江苏南京人, 教授, 博士生导师, 中国农业工程学会高级会员 (E041200083S), 主要研究农产品贮藏与加工。南京卫岗 1 号 南京农业大学食品科技学院, 210095。

Email: kangtu@njau.edu.cn

方法,特别是神经网络划定了不同新鲜度的 3 个鸡蛋区域,精度为 95%。然而,其研究重点在于比较各种算法的优劣,并没有对传感器的响应原因与鸡蛋相关变化进行详细分析。

鸡蛋新鲜度的衡量单位有哈夫单位、气室大小、蛋黄指数、蛋白高度、整蛋密度等,其中哈夫单位根据蛋白的高度与蛋质量之间的回归关系计算出的一个指数,反映鸡蛋的新鲜程度。哈夫单位比过去测定蛋白高度来评定鸡蛋新鲜度更准确^[11],它是美国农业部蛋品标准规定的检验和表示蛋品新鲜度的指标,国际上许多国家已把哈夫单位作为评定鸡蛋质量的主要指标。

本文通过对 20℃ 货架条件下新鲜鸡蛋的品质指标进行检测和电子鼻数据分析,旨在研究完整鸡蛋贮藏气味随品质变化的情况以及特征,为鸡蛋的无损检测分级提供参考,为筛选出适合鸡蛋新鲜度检测的传感器提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与分组

鸡蛋为同批罗曼蛋鸡所产褐壳健康蛋,共 130 枚刚产鸡蛋(60~70 g),褐壳无污斑裂纹,由南京源创创业发展有限公司提供。鸡蛋在收集后放在蛋库中贮藏了 1~2 d。采购样本后,在模拟货架条件的 20℃,70%~80% 湿度恒温箱中放置。对新鲜蛋进行检测,并从购买第 1 天起每 6 d(第 0、6、12、18、24、30、36 天)检验一次。模型组共 20 个进行电子鼻无损检测与质量测定,生理组共 70 个,每次破坏 10 个检测哈夫单位。为分析蛋液品质变化对整蛋气味的影响,于第 0 天与第 36 天分别另取各 20 个鸡蛋,开壳用电子鼻检测蛋液气味。

1.2 仪器与检测方法

1.2.1 电子鼻检测

使用 AIRSENSE 公司 PEN3 型便携式电子鼻(德国)。PEN3 电子鼻包含 S1(W1C 芳香苯类)、S2(W5S 氨氧化物)、S3(W3C 氨类)、S4(W6S 氢气)、S5(W5C 烷烃)、S6(W1S 甲烷)、S7(W1W 硫化氢)、S8(W2S 乙醇)、S9(W2W 硫化氢类)和 S10(W3S 芳香烷烃)10 个金属氧化物传感器阵列。当传感器接触到样品挥发物后,电导率 G 发生改变,与初始电导率 G_0 的比值 G/G_0 随之变化。响应气体浓度越大, G/G_0 的值越偏离 1(大于或者小于 1),如果浓度低于检测线或者没有感应气体,则接近甚至等于 1。记录 10 个不同选择性传感器的 G/G_0 比值,作为进一步统计分析的数据。为了有效地消除漂移现象,每次测量前后,传感器都进行清洗和标准化,这有效地保证了电子鼻测量数据的稳定性和精确度。结合电子鼻自带 WinMuster 软件对数据进行采集、测量和分析。

图 1 显示电子鼻结构与检测原理。本试验每个鸡蛋放置于 250 mL 烧杯,并用封口膜封口,于 20℃ 静止 20 min 后测定电子鼻数据。挥发性气体以 200 mL/min 流速通过

采集管吸到电子鼻的传感器通道里,使传感器响应值发生改变,然后排除。结束一次检测后进行清零和标准化,再进行第二轮顶空采样。多次预备试验确定电子鼻的检测从 40 s 左右开始趋于稳定,结合已有的研究^[12],为了保证数据稳定性和准确度,本试验研究中,检测时间(measurement time)设定为 60 s,特征值提取时间点为 50 s,这有利于减小选定时间点造成的误差,清洗时间(flush time)都设置为 90 s,可以基本使传感器响应恢复到初始状态。

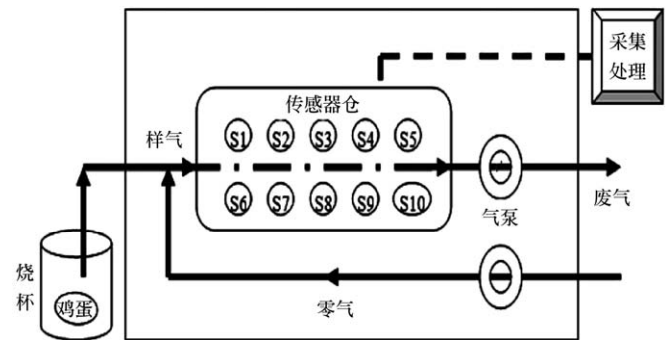


图 1 PEN3 型电子鼻结构与原理

Fig.1 Structure and principle of electronic nose of PEN3

1.2.2 蛋品等级检测

使用 EMT-5200 多功能蛋品检测仪(日本)。计算哈夫单位(haugh unit),并用于鲜蛋的分级:规定指标范围从哈夫单位 72 以上为特级蛋(AA 级),60~72 为中等级别蛋(A 级),30~60 为劣质蛋^[13]。

1.3 数据处理方法

主成分分析法(principal component analysis, PCA):是一种降维统计方法,将原来相关性较强的多个指标转化为较少的几个综合指标,主成分分析在用 PCA 进行分析时,主成分的累计方差大于总方差的 85%,则基本可以代表原数据的特征^[14]。

线性判别(linear discrimination analysis, LDA)是一种常规的模式识别和样品分类方法。LDA 注重类别的差异以及各种组之间的距离分析。

载荷(Loadings)是主成分与相应的原始指标变量的相关系数,用于反映因子和各个变量间的密切程度。位点坐标表示分别所在主成分上的比例大小,相关系数(绝对值)越大,主成分对该变量的代表性也越大。

其他数据分析由 SAS9.0 统计分析软件完成。

2 结果与分析

2.1 不同时期的哈夫单位和电子鼻信号变化

不同货架期鸡蛋的哈夫单位与传感器响应值变化如图 2。根据哈夫单位对鸡蛋分级判定,对应前 6 d 为新鲜蛋,其哈夫单位大于 72,为优质蛋;第 6~24 天可以认为中等蛋,剩下的第 30 天为次级蛋,第 36 天及以后天已全部散黄。

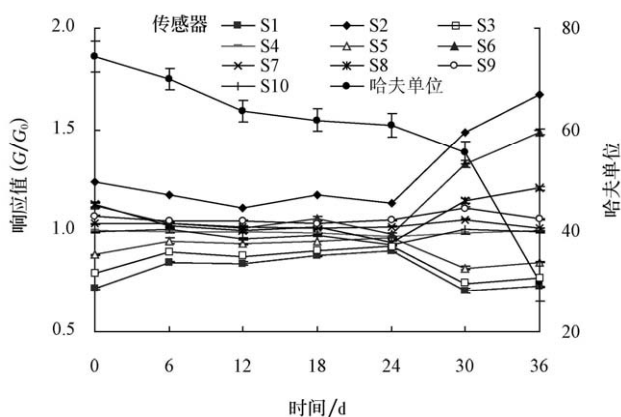


图2 不同货架期鸡蛋的哈夫单位与各传感器响应值

Fig.2 Haugh unit and value of 10 sensors' response of different shelf-lives

可以看出一些传感器(S4、S7、S9、S10)响应值变化较微弱,另外一些传感器(S1、S2、S3、S5、S6、S8)响应值变化很大,前24 d变化相对比较缓慢。

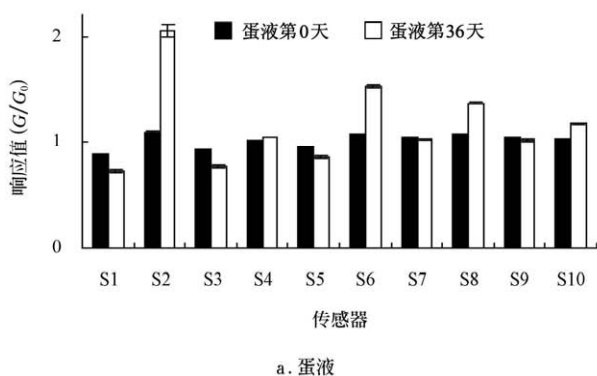
2.2 蛋液品质变化与整蛋挥发气体的联系

鸡蛋外壳和壳内膜是蛋壳的主要组成部分,对蛋内容物起保护作用。前者主要是由碳酸钙组成,作为坚硬的保护膜上面有小孔,可以直接进行蛋内外的气体交换;

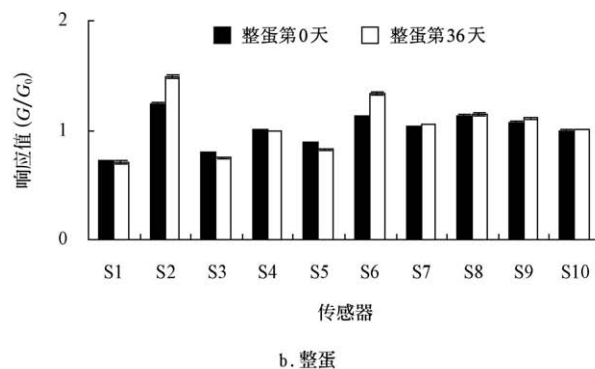
后者是由很细的纤维交错呈网状结构^[15]。研究发现鸡蛋膜能选择性的通过乙酸、水等小分子物质,不能透过葡萄糖等大分子物质^[16]。蛋壳的通透性决定了鸡蛋的内部物质变化能否逸散出来,并被气体传感器检测。

为分析完整鸡蛋气体变化的来源及特性,本试验用电子鼻检测了第0天、第36天整蛋与开壳蛋(蛋液)的气味特征(图3)。图3b可以看出S1(芳香苯类)、S2(氮氧化物)、S3(氨类)、S5(烷烃)、S6(甲烷)、S8(乙醇)传感器响应值增强(正或负方向偏离1值)。S4(氢气)、S7(硫化氢)、S9(硫化氢)、S10(甲烷)响应值变化不大,这说明完整鸡蛋贮藏过程中不产生或很少产生此类气体。

图3a为开壳的鸡蛋液造成传感器响应值的变化,对比发现完整鸡蛋会产生与打开后蛋液类似的传感器响应值变化。图3b中S1(芳香苯类)、S8(乙醇)、S10(芳香烷烃)传感器并没有类似蛋液(图3a)的较大差异,这可能由于这类物质分子量较大,比较难挥发出蛋壳,S2(氮氧化物)、S3(氨类)、S5(烷烃)、S6(甲烷)由于分子量较小,则比较容易逸散出蛋壳。说明完整鸡蛋的气味变化来自于鸡蛋内部的蛋液恶化。同时发现,鸡蛋贮藏过程中,内部多类物质发生劣变,产生多种复杂的恶化气体。



a. 蛋液



b. 整蛋

注: S1——芳香苯类, S2——氮氧化物, S3——氨类, S4——氢气, S5——烷烃, S6——甲烷, S7——硫化氢, S8——乙醇, S9——硫化氢类, S10——芳香烷烃

图3 第0天与36天传感器值变化

Fig.3 Values of sensor response of the 0th and 36th day

2.3 主成分分析法分析不同等级和时期的鸡蛋

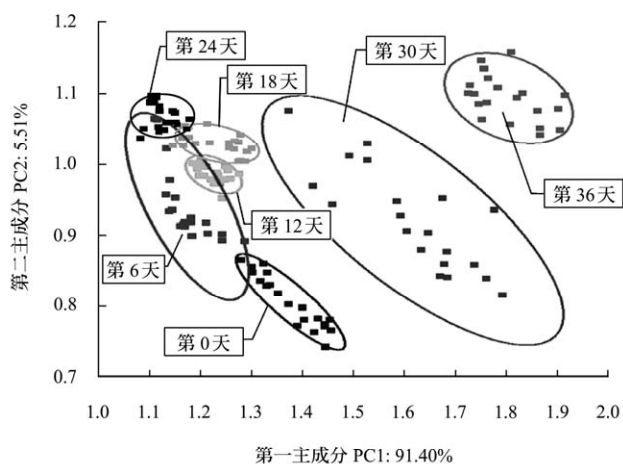
对电子鼻传感器响应值的数据利用主成分分析方法判别分析,图4为前2个主成分PCA1和PCA2组成的二维空间图,前2个主成分的贡献率分别为91.40%和5.51%,累积贡献率为96.91%,图中的各个点对应为一个检测样品的10个传感器响应值经降维的二维数据坐标位点。

图4a为不同货架期的鸡蛋电子鼻分析结果。第0天的鸡蛋气味较为集中,与第6天互相重叠较少,可能有的鸡蛋新鲜度还很高,前6 d的鸡蛋气味变化有一定连续性且向第12~24天范围变化。第12~24天气味范围较为接近,说明其变化较小而且气味特征相似。第30天、第36天范围与其他各组截然分开,而且范围很大,说明鸡

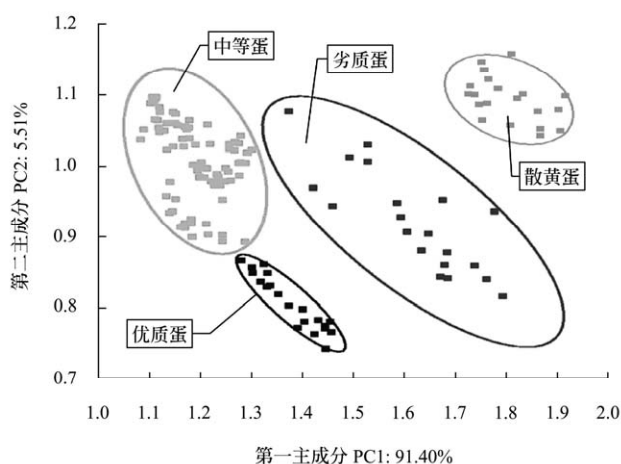
蛋气味这一时期变化较为显著,而且个体差异比初期大。

结合哈夫单位统计分级,图4b中进一步将不同时期的鸡蛋分为不同的等级标准判定。前6 d哈夫单位大于72作为优质蛋可以与其他各组显著分开,同时其区域接近中等蛋区域;第6~24天气味虽然相互重叠,但相对集中;第30天可以认定为劣质蛋,但还未完全散黄,图4b中可以看出其气味分散性相比前面比较大,其个体恶化程度差别较大;相比第36天基本已经散黄,这些散黄蛋之间差异较小,据此将各等级鸡蛋加以区分。

因为PCA只对原始指标分析,不考虑分类情况,所以其区分标准与时期标准一致。按照优质蛋、中等蛋、劣质蛋、散黄蛋的标准,可以将不同等级的鸡蛋完全区分开,而且效果比较好。



a. 不同货架期



b. 不同等级

图4 完整鸡蛋主成分分析分布图

Fig.4 Principal components analysis score plot of whole eggs

2.4 载荷分析

结合载荷分析 (loading) 得出每个传感器在 PCA 中贡献率的大小 (图 5), S4、S7、S9、S10 传感器分布接近于 (0,0), 且位置接近, 说明其信号变化较弱, 贡献率较小, 且在此次试验中效果作用类似。S2、S6、S8 号传感器在第 1 个主成分上比重较大, 是区别不同货架期和等级鸡蛋的主要传感器, S1、S3、S5 号传感器在第 2 个成分上比重较大, 是前 24 d 鸡蛋气味特征差异的关键传感器, 这与前文对不同传感器变化特点的分析结果吻合。

2.5 线性判别分析

由于 LDA 判别考虑了类间的差异, 并将其最大化, 所以区分效果较 PCA 好, 图 6a 可以看出虽然前 2 个主成分的和为 86.62%, 但不同的组内点已经非常集中, 同时对于中等蛋又进一步分成 2 个区域。散黄蛋第 36 天与其他组距离很远, 说明其气味已经与正常蛋差异很大。图 6b 中, LDA 对不同等级的鸡蛋判定, 虽然前 2 个主成分的仅占总方差的 80.03%, 但仍可以将其区分开。不同等级内的个体分布很集中, 而且有一定的方向连续性。可以看出, LDA 比 PCA 较为适合鸡蛋的新鲜度的区分。

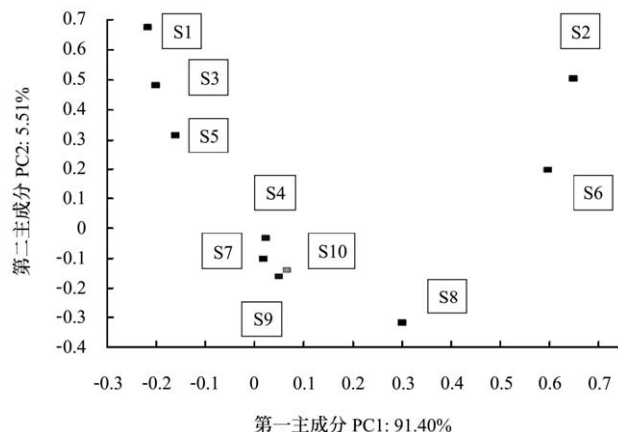
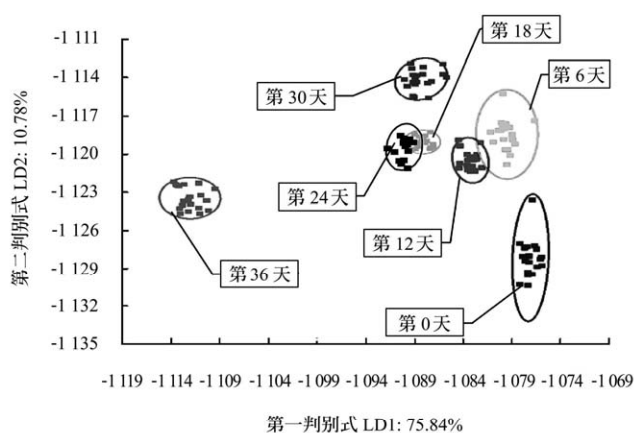
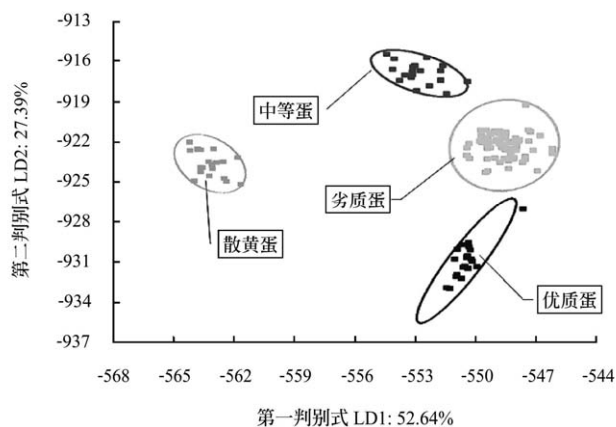


图5 传感器 2 个主成分的载荷分析

Fig.5 Loading analysis related to PC1 and PC2 of sensors



a. 不同货架期



b. 不同等级

图6 完整鸡蛋线性判别分析分布图

Fig.6 Linear discrimination analysis score plot of whole eggs

3 结论

1) 结合电子鼻传感器的响应趋势, 分析并验证了鸡蛋不同货架期传感器变化的原因。鸡蛋内部品质恶化产生的氨氧化物、烷烃、醇类是完整鸡蛋气味变化的根本来源, 鸡蛋壳的通透性对蛋内不同挥发性物质有不同的通透性作用。

2) 利用多元统计方法主成分分析和线性判别分析,

前者主要是对数据客观地分析降维描述, 可以发现鸡蛋气味的变化趋势, 对不同等级的鸡蛋区分较清楚, 但是区分不同货架期的鸡蛋有待改进。线性判别分析判定方法基于类间的区分, 所以区分不同货架期以及等级鸡蛋的效果好于主成分分析, 认为其可以满足要求。

3) 载荷分析得出不同传感器的贡献率, 以及相关性, 结合多元回归分析, 验证了并了 S1、S2、S3、S5、S6、S8 传感器可作为优选传感器进一步研究禽蛋货架期。下一阶段将进一步结合气相色谱质谱联用技术研究气味的变化, 并优选合适的传感器及模式识别方法。

[参 考 文 献]

- [1] 潘磊庆, 屠康, 赵立, 等. 敲击振动检测鸡蛋裂纹的初步研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(4): 11—15.
Pan Leiqing, Tu Kang, Zhao Li, et al. Preliminary research of chicken egg crack detection based on acoustic resonance analysis[J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(4): 11—15. (in Chinese with English abstract)
- [2] De K B, Bamelis F, Kemps B, et al. Non-destructive measurements of the egg quality[J]. World's Poultry Science Journal, 2004, 60(3): 289—302.
- [3] 赵红霞, 张守勤, 周丰昆, 等. 鸡蛋超弱发光与其新鲜程度的相关分析[J]. 农业工程学报, 2004, 20(2): 177—180.
Zhao Hongxia, Zhang Shouqin, Zhou Fengkun, et al. Correlative analysis of the superweak bioluminescence intensity and fresh degree of eggs[J]. Transactions of the CSAE, 2004, 20(2): 177—180. (in Chinese with English abstract)
- [4] 王巧华, 文友先, 林雪冬, 等. 鸡蛋透射光图像形态特征与其新鲜度的相关关系[J]. 农业工程学报, 2008, 24(3): 179—183.
Wang Qiaohua, Wen Youxian, Lin Xuedong, et al. Correlation between egg freshness and morphological characteristics of light transmission image of eggs[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(3): 179—183. (in Chinese with English abstract)
- [5] 魏小彪, 王树才. 鸡蛋新鲜度综合无损检测模型及试验[J]. 农业工程学报, 2009, 25(3): 242—247.
Wei Xiaobiao, Wang Shucai. Test and comprehensive model for non-destructive detection of egg freshness[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(3): 242—247. (in Chinese with English abstract)
- [6] Karoui R, Kemps B, Bamelis F, et al. Methods to evaluate egg freshness in research and industry: A review[J]. European Food Research and Technology, 2006, 222(5): 727—732.
- [7] Hidalgo A, Rossi M, Pompei C. Estimation of equivalent egg age through furosine analysis[J]. Food Chemistry, 2006, 94(4): 608—612.
- [8] Stadelman W J, Cotterill O J. Egg science and technology[M]. Binghamton: Haworth Press, 1995.
- [9] Suman M, Riani G, Dalcanale E. MOS-based artificial olfactory system for the assessment of egg products freshness[J]. Sensors and Actuators: B. Chemical, 2007, 125(1): 40—47.
- [10] Dutta R, Hines E L, Gardner J W, et al. Non-destructive egg freshness determination: an electronic nose based approach[J]. Measurement Science and Technology, 2003, 14(2): 190—198.
- [11] Jones, D R. Understanding Haugh Units. 15th National Egg Quality School Proceedings[C]. Tempe, Arizona, 2008
- [12] Roussel S, Forsberg G, Steinmetz V, et al. Optimisation of electronic nose measurements. Part I: Methodology of output feature selection[J]. Journal of Food Engineering, 1998, 37(2): 207—222.
- [13] No H K, Prinyawiwatkul W, Meyers S P. Comparison of shelf life of eggs coated with chitosans prepared under various deproteinization and demineralization times[J]. Journal of Food Science, 2005, 70(6): 377—382.
- [14] 王晓慧. 线性判别分析与主成分分析及其相关研究评述[J]. 中山大学研究生学刊: 自然科学: 医学版, 2007, (4): 51—61.
Wang Xiaohui. A summary of LDA, PCA and relative work[J]. Journal of the Graduates Sun Yat-Sen University: Natural Sciences, Medicine, 2007, (4): 51—61. (in Chinese with English abstract)
- [15] Gautron J, Nys Y. Eggshell matrix proteins[J]. Bioactive Egg Compounds, 2007: 103—108.
- [16] Tsai W T, Yang J M, Lai C W, et al. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane[J]. Bioresource technology, 2006, 97(3): 488—493.

Determination of egg freshness during shelf life with electronic nose

Liu Ming, Pan Leiqing, Tu Kang^{*}, Liu Peng

(College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: In order to explore the feasibility of determining egg freshness by their generated deteriorate volatile, a PEN3 electronic nose (E-nose) was used to detect the quality of 'Roma' hen eggs through their shelf-life at 20℃, 70% RH in this study. The corresponding relationship between the shelf-life and grade of eggs was determined by Haugh unit. Firstly, the values of sensor response of the 0 and 36 days of egg liquid and whole egg were compared. The alkanes, ammonium, alcohol were the main deteriorate volatile which changed during the storage. Then the sample response signals were analyzed by principal components analysis (PCA) and linear discrimination analysis (LDA) to discriminate the different freshness during shelf-life, and the latter method proved better results than the former one. A further study of loading analysis and multiple linear regression selected the S1, S2, S3, S5, S6, S8 sensors of the E-nose in the research. The results indicated that it was possible to discrimination of different shelf-life and quality of eggs by E-nose, and provided theoretical and experimental basis for monitoring the freshness of eggs.

Key words: nondestructive examination, principal component analysis (PCA), loading, electronic nose, egg, freshness, linear discrimination analysis (LDA)