

不同生产日期山楂罐头的电子鼻检测研究

陈利梅¹, 李德茂^{1*}, 马淑凤^{2,3} (1. 聊城大学食品科学与工程系, 山东聊城 252059; 2. 食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏无锡 214122; 3. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

摘要 [目的] 探索电子鼻对不同生产日期山楂罐头风味变化的响应情况。[方法] 采用电子鼻技术对不同生产日期的山楂罐头进行识别, 并对所获得数据进行了主成分分析 (PCA)、线性判别法 (LDA) 和 Loading 法分析。[结果] 随着山楂罐头货架期的延长, 山楂罐头的气味发生变化, 电子鼻能够识别这种变化, 并能将不同生产日期的山楂罐头区分开来, 而且气味的变化与时间呈一定的线性关系。电子鼻 2 号传感器对第 1 主成分贡献率最大, 4、6 号传感器对第 2 主成分贡献率较大。研究还选取了 3 种不同生产日期的山楂罐头进行区分, 发现电子鼻能够识别未知的样品。[结论] 可以将电子鼻用于山楂罐头新鲜度的检测中。

关键词 电子鼻; 山楂罐头; 主成分分析法; 线性判别法; Loading 分析

中图分类号 TS295.16 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2010)09-04792-02

Research on the Detection of the Hawthorn Can with Different Production Date with Electronic Nose

CHEN Limei et al (Department of Food Science, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059)

Abstract [Objective] The response of the electronic nose to the flavor change of the Hawthorn Can product with different production date was investigated through the experiment [Method] The products of Hawthorn Can were characterized and classified by means of the detection of an electronic nose (PEN3). And the testing data was analyzed with the method of principal component analysis (PCA), linear discrimination analysis (LDA) and Loading analysis [Result] The results indicated that electronic nose was able to identify the flavor change of the Hawthorn Can product because of the shelf life-extending and to distinguish them. There was a linear relation between the time and flavor. The second sensor of the electronic nose played a main role in the first main component and the fourth and sixth sensor of the electronic nose played a main role in the second main component. It was showed that the electronic nose could identify unknown Hawthorn Can. [Conclusion] The electronic nose could be used in the detection of the freshness of Hawthorn Can.

Key words Electronic nose; Hawthorn Can; Principal component analysis; Linear discrimination analysis; Loading analysis

食品的气味是食品新鲜度的重要指标之一。常采用的气味感官鉴定方法主观性强, 重复性差, 受个体差异的影响较大, 无统一的标准, 而且容易出现嗅觉疲劳。而利用一些常规仪器进行气味检测, 例如利用气相色谱、气质联用、电化学等检测方法, 存在费时、检测费用高、无法与人的嗅觉系统进行比较等缺点。因此, 需要一种能模仿人的嗅觉系统, 并能够采用科学的方法进行数据采集和数据处理的仪器来检测气味物质, 以保证检测快速、有效和客观。

电子鼻最早是在 1982 年由英国 Warwick 大学的 Persaud 和 Dodd 模仿哺乳动物嗅觉系统的结构和机理提出的。它的工作原理类似人的鼻子, 是由一定选择性的电化学传感器阵列和适当的模式识别系统组成, 能够识别简单和复杂气味, 故称之为“电子鼻”。电子鼻技术具有检测速度快、操作简单、灵敏度高、重现性好等优点, 为食品行业颇具开发潜力的检测仪器。目前电子鼻在果蔬成熟度检测^[1]、肉品检测^[2]、酒类鉴别^[3]、茶叶审评^[4]、香精识别^[5]、谷物储藏害虫的检测^[6]、饮料识别^[7]、乳制品检测^[8]等食品领域得到了应用。

笔者采用电子鼻技术对不同生产日期的山楂罐头进行辨别, 探索电子鼻对不同生产日期山楂罐头的风味变化响应情况, 为山楂罐头的检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 材料。某品牌不同生产日期的瓶装山楂罐头, 采购自聊城某超市, 产品净含量为 460 g, 固形物不低于 40%。配

料为: 山楂、饮用水、白砂糖、柠檬酸、D-异抗坏血酸、阿斯巴甜 (含苯丙氨酸)、胭脂红。其生产日期分别为 2009 年的 1 月 10 日、4 月 25 日、5 月 25 日、7 月 10 日和 8 月 2 日, 试验编号为 G1、G2、G3、G4、G5。每一生产日期产品设 3 个重复。

1.1.2 仪器。德国 ARSENSE 公司 PEN3 型便携式电子鼻系统, 由北京盈盛恒泰科技有限责任公司提供。

1.2 试验方法 PEN3 便携式电子鼻系统含有 10 个不同的传感器, 置于一个小的传感器舱中。试验时, 将体积约为 250 ml 的罐头瓶与系统联用, 样品置于罐头瓶中, 用保鲜膜密封, 然后用一个带扣的针头连接在特氟纶管上 (3 mm 直径) 直接插入到罐头瓶中, 用第 2 个针连接背面的木炭过滤器, 通过特氟纶管将零气吸入电子鼻。该试验中电子鼻信号的采集时间定为 60 s。

1.3 数据分析 笔者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)。

2 结果与分析

2.1 电子鼻对山楂罐头气味的响应 对每个生产日期的 3 个山楂罐头进行电子鼻检测分析。测量山楂罐头的气味获得了电子鼻 10 个传感器的响应图 (图 1)。图 1 中, 每一个曲线代表一个传感器, 曲线上的点代表着山楂罐头的气味物质通过传感器通道时, 相对电阻率 (G/G_0) 随进样时间的变化情况。由图 1 可看出, 从进样初到最后样品气体的平稳过程中, 相对电阻率快速增加, 然后趋于平缓。由图 1 还可知, 电子鼻对山楂罐头的气味有明显的响应, 每一个响应值各不相同, 而且传感器 2、6、8 比其他传感器有更高的相对响应值 (电阻率值)。这表明利用电子鼻 PEN3 系统测量不同生产日期的山楂罐头是可行的。

2.2 PCA 法分析不同生产日期的山楂罐头 图 2 是用 PCA 方法分析电子鼻与山楂罐头的关系图 (总贡献率为

作者简介 陈利梅 (1977 -), 女, 河北唐山人, 硕士, 讲师, 从事农产品贮藏与加工方面的教研工作。* 通讯作者, 博士, 讲师, E-mail: demaoli@gmail.com.

收稿日期 2009-12-22

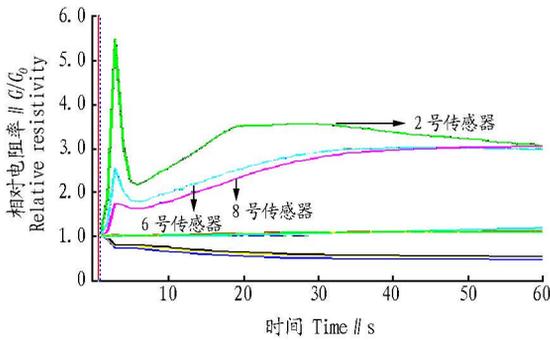


图 1 电子鼻检测山楂罐头的信号

Fig 1 The response graph of the sensors to the flavors of hawthorn can

98.25%)。图 2 中,沿着横坐标(主轴 1)看,不同生产日期的山楂罐头分布呈一定变化趋势;而沿纵坐标(主轴 2)看,编号为 G4 的山楂罐头区别了其他编号的山楂罐头。综合两坐标,不同生产日期的山楂罐头基本上可以在 PCA 分析图上定出相应的位置。即采用 PCA 分析,经软件分级优化后,能够完全区分不同生产日期的 5 组山楂罐头。

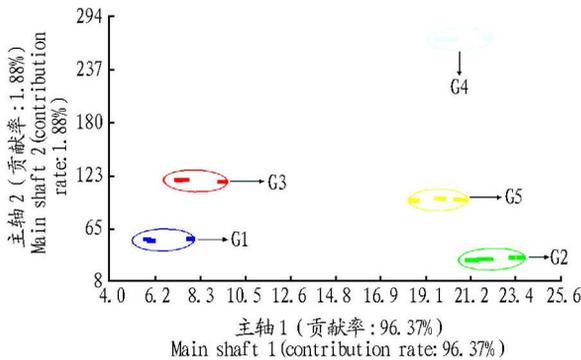


图 2 不同生产日期的山楂罐头与电子鼻响应信号关系的 PCA 分析

Fig 2 The PCA analysis of the relationship between different shelf time and the sensors response

2.3 用 LDA 方法分析不同生产日期的山楂罐头 图 3 为不同生产日期山楂罐头的 LDA 分析图。从图 3 的分析可以看出,两判别式的总贡献率为 79.04%,判别式 LD₁ 和判别式 LD₂ 的贡献率分别为 40.86% 和 38.17%。用 LDA (Linear Discriminant method 线性判别法)能够区分出这 5 组样品具有一定差异,并能看出不同生产日期的山楂罐头的气味存在一定趋势。随着生产日期的变化,第 1 主成分递增,第 2 主成分上下波动,形成一个类似余弦曲线的分布。由图 4 可以看出,随着不同生产日期的变化,第 1 主成分存在一定线性关系。

2.4 Loadings 分析 图 5 为山楂罐头的 Loading 传感器贡献率分析(总贡献率为 98.24%)。如果传感器的响应值接近于零,则该传感器的识别力可以忽略;而如果某一传感器的响应值较高,则说明该传感器的识别力比较强,是识别传感器。因此,从图 5 可以看出,2 号传感器对第 1 主成分贡献率最大,4、6 号传感器对第 2 主成分贡献率比较大。2 号传感器对氮氧化物类物质最为灵敏,4 号传感器对氢气最为灵敏,6 号传感器对甲烷类物质最为灵敏。PEN3 电子鼻 10 个

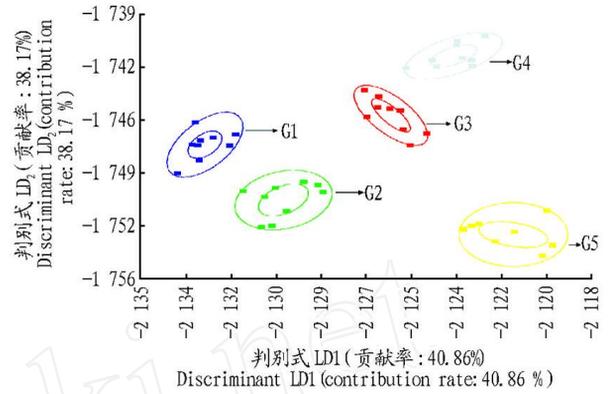


图 3 不同生产日期的山楂罐头与电子鼻响应信号关系的 LDA 分析

Fig 3 The LDA analysis of the relationship between different shelf time and the sensors response

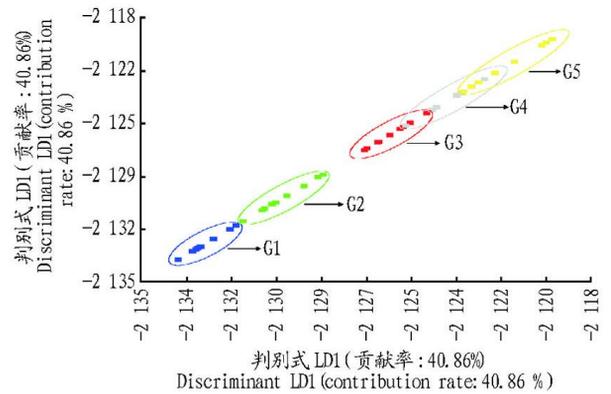


图 4 不同生产日期的山楂罐头与电子鼻相应信号关系的第 1 主成分(LD1)分析

Fig 4 The LD1 analysis of the relationship between different shelf time and the sensors response

传感器,基本上对所有挥发性物质都有响应,每个传感器对应某一类物质最为灵敏,据此,电子鼻作为一个方向性的指导,可与气相和质谱仪联用针对氮氧化物和烷烃类物质进行成分分析。

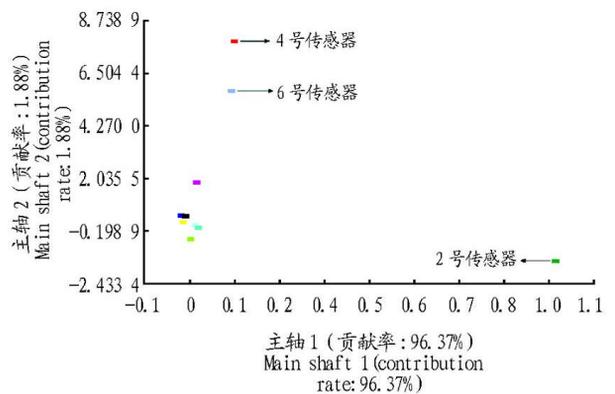


图 5 山楂罐头的 Loading 分析

Fig 5 The loading analysis of hawthorn can

2.5 电子鼻对未知样品的判别 取不同生产日期的 3 份山楂罐头样品,进行电子鼻系统测定,试验过程同方法。将所得数据预处理和特征提取后,用欧氏距离、相关性、马氏距离和 DFA 进行综合分析,发现电子鼻可以判定未知样品是哪 (下转第 4822 页)

的耕地面积、农户的经济活动类型和区位条件呈显著性正向影响,其中耕地面积对农户的贷款意愿起着最重要的影响。具体表现在:耕地面积越大,农户获取外源性融资的需求就越大。农户的自有资金只能满足小规模的生产,贷款资金用于农业生产的绝大部分是种田大户或流转大户,农户仅依靠内源融资不可能进行大面积生产,这与实际调查中的主观推测一致。按农户所从事的不同职业来看,纯农户对贷款的需求弱于兼业农户,而兼业农户对借贷的需求又弱于从事非农产业的农户,这一特征在农户的主观融资愿望中表现尤为突出。这是由于从事非农产业的资金投入量较多,绝大多数农户依靠自身积累已不能满足需要,这同时也说明农村资金需求主体具有明显的行业特征。从农户家庭所在的区位来看,离县城、集镇比较近的,或是交通比较方便的农户融资需求比较强,这是因为在这些区位条件下从事非农产业与现代农业的农户比较多。

4 结论与讨论

(1)由于农业生产效率低,抵御自然风险的能力弱,导致大量农村资金流向城市。同时,当前我国农业正在孕育新一轮改革,以家庭承包责任制为主体的个体经营模式已经不能满足当前农村的发展,急需向产业化、规模化转变,这就需要更多的资金投入。在目前农村金融生态环境中,农户一直处于弱势地位,农业的弱质性成为农村金融生态的重要障碍。因此,既要鼓励农村金融组织和金融产品创新,又要不断改善农村金融环境^[7]。

(2)由于农户的耕地面积与农户类型是影响农户融资需求和抵押贷款意愿的最重要因素,因此,我国部分地区试点的农村土地抵押贷款应该重点考虑农村信用社等服务农业的金融机构,让其根据农户的耕地面积、经济活动类型和农

户区位条件,建立客户档案,培植重点客户。

(3)不断完善法律法规,制定完善的农村土地抵押制度^[8],删掉集体所有的耕地、宅基地土地使用权不得抵押的规定,同时在农村土地承包法中明确规定“土地可以依法抵押”的内容,为农村土地抵押提供法律依据和法律保障,解决农户无抵押物难以筹集资金现状,搞活农村资本市场,推动农村、农业发展,建设社会主义新农村。

(4)研究中由于样本总量较小等原因,研究结果可能与真实情况存在小范围的偏差,但运用 Probit模型进行意愿分析与评测各影响因素影响度的方法值得推荐。由于制度创新本身就是一个内化因素与外在压力不断作用的过程,只有在实践中不断扎实理论知识、积累经验才能趋于完善。农村土地抵押的理论基础与运行机理还在不断完善中,因此运转中出现的程序合法性、合理性等内在问题还需要学者不断探索。

参考文献

- [1] 颜志杰,张林秀,张兵.中国农户信贷特征及其影响因素分析[J].农业技术经济,2005(4):2-8
- [2] 重庆市统计局.2009年重庆市统计年鉴[M].北京:中国统计出版社,2009
- [3] 张祖民.农村非农产业发展与农村居民收入非农化问题研究[J].浙江统计,1995(1):19-21
- [4] 汪小亚.关于农村土地经营权抵押贷款问题的研究[J].中国金融,2009(9):53-55
- [5] 熊学萍,阮红新,汪晓银.农户金融行为与融资需求的实证分析——基于湖北省天门市198个样本农户的调查[J].农业技术经济,2004(7):85-95
- [6] 邱道持.论农村土地流转[M].重庆:西南师范大学出版社,2009
- [7] 姚耀.中国农村金融发展状况分析[J].财经研究,2006(4):103-108
- [8] 施晓琳.论以土地承包经营权抵押为特征的金融制度[J].南京农业大学学报,2002(2):20-24

(上接第4793页)

一生产日期。DFA分析发现电子鼻对未知样品的识别率达到95.26%。

3 结论与讨论

采用电子鼻技术对不同生产日期的山楂罐头进行识别,并对所得数据进行了主成分分析(PCA)、线性判别法(LDA)分析,发现电子鼻可以区分所选不同生产日期的山楂罐头。研究发现,随着山楂罐头生产日期的延长,山楂罐头的气味发生变化,电子鼻能够识别这种变化,将所选的5种不同生产日期的山楂罐头区分开来,而且气味的变化还随时间呈一定的线性关系。研究选取了3种不同生产日期的山楂罐头用电子鼻进行区分,发现电子鼻能够识别未知的样品。山楂罐头的Loading分析表明,2号传感器对第1主成分贡献率最大,4、6号传感器对第2主成分贡献率比较大。

电子鼻作为一个方向性的指导,可与气相和质谱仪联用针对氮氧化物和烷烃类物质进行成分分析。该研究为更好地利用电子鼻技术来判断山楂罐头的新鲜度提供了重要依据。另外,要真正实现电子鼻在山楂罐头工业上的应用还需

要对传感器的优化和模式识别技术作进一步研究。

参考文献

- [1] OSHITA S, SHIMA K, HARUTA T, et al Discrimination of odors emanating from 'La France' pear by semi-conducting polymer sensors[J]. Comput Electron Agric, 2000, 26: 209-216
- [2] MAHDIG V, MOHTASEB I S S, SADAT M, et al Meat quality assessment by electronic nose (Machine Olfaction Technology) [J]. Sensors, 2009, 9: 6058-6083
- [3] CHMIELEWSKI J, SIKORSKA E, CORECKI T, et al Evaluation of the beer aging using an electronic nose[J]. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 2007, 57: 91-93
- [4] DUTTA R, KASHWAN K R, BHUYAN M, et al Electronic nose based tea quality standardization[J]. Neural Networks, 2003, 16(5/6): 847-853
- [5] 陈晓明,马明辉,李景明,等.电子鼻在天然苹果香精检测中的应用[J].食品科学,2007,28(3):261-265
- [6] MAGAN N, EVANS P. Volatiles as an indicator of fungal activity and differentiation between species, and the potential use of electronic nose technology for early detection of grain spoilage[J]. Journal of Stored Products Research, 2000, 36: 319-340
- [7] FARNWORTH E R, MCKELLAR R C, CHABOT D, et al Use of an electronic nose to study the contribution of volatiles to orange juice flavor[J]. Journal of Food Quality, 2007, 25(6): 569-576
- [8] BRUDZEWSKI K, OSOWSKI S, MARKIEWICZ T. Classification of milk by means of an electronic nose and SVM neural network[J]. Sens Actuators B, 2004, 98: 291-298