

基于电子鼻的对掺假的“伊利”牛奶的检测

徐亚丹^{1,2} 王 俊¹ 赵国军³

(¹浙江大学生物系统工程与食品科学学院 杭州 310029

²嘉兴职业技术学院 嘉兴 313000 ³浙江发展园林有限公司 杭州 310029)

摘要 将电子鼻应用于对掺假牛奶的检测,旨在寻求一种快速有效的方法以实现牛奶的质量监控。实验过程是:纯牛奶中掺入不同比例的奶粉奶,并用电子鼻检测1~7 d的气味;纯牛奶中掺入不同体积的蒸馏水并用电子鼻检测。将检测结果用LDA和PCA方法分析。在LDA和PCA分析图中可以得出如下结论:电子鼻可以准确地区分纯牛奶与奶粉奶。当纯牛奶与奶粉奶以不同的比例混合后,电子鼻根据气味的浓度区分它们。在第1~3天,LDA分析图中各组样品根据纯牛奶和奶粉奶的混合比例有规律地分布;当纯牛奶中掺入不同体积水时,电子鼻能准确地区分它们。在PCA分析图中,高浓度奶与低浓度奶被明显地区分,可以籍此来判别牛奶的浓度。电子鼻能区分存放1~4 d的牛奶,不能区分存放5~7 d的牛奶。随着存放时间的延长,电子鼻可以根据牛奶气味的变化,在LDA和PCA分析图中反映牛奶的新鲜度。

关键词 电子鼻 纯牛奶 奶粉奶 LDA PCA

文章编号 1009-7848(2006)05-0111-08

随着人们生活水平的提高,奶制品在国内的消费量迅速增加,饮用鲜牛奶、纯牛奶等液态奶已渐成习惯。在过去的9年中,全国的牛奶消费量增加了66%。由于我国奶牛以散养为主,组织化程度低,牛奶质量难以控制,牛奶掺假、掺杂等问题十分突出。到目前为止,国内对乳制品的质量监控缺少一种快速而有效的方法。

电子鼻的研究始于20世纪90年代,是根据仿生学原理,由传感器阵列和自动化模式识别系统所组成。它是一种新颖的分析、识别和检测复杂气味和大多数挥发性成分的仪器。与普通的化学分析仪器,如色谱仪、光谱仪等不同,分析得到的不是被测样品中某种或某几种成分的定性与定量结果,而是给予样品中挥发成分的整体信息,也称“指纹”数据^[1-2]。在国外,电子鼻在食品行业已有广泛的应用^[3-4],如水果新鲜度^[5]、鱼类^[6]、肉类^[7]、饮料^[8]的检测,但是在乳制品行业中的应用并不广泛,仅限于对乳制品产地^[9]、风味^[10]、保鲜时间^[11]的检测。

本文将电子鼻用于对掺加了奶粉奶和水(蒸馏水)的牛奶的检测和区分,用线性判别式分析(Linear Discriminant Analysis, LDA)和主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)方法对实验数据进行了分析。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

考虑到不同品牌、不同产地和不同加工工艺对牛奶和奶粉的影响,实验中选用同一品牌的纯牛奶和全脂奶粉。从当地超市购得伊利纯牛奶,每1 000 mL纯牛奶中蛋白质含量 ≥ 2.9 g;伊利全脂奶粉,每100 g全脂奶粉中平均蛋白质含量22 g;蒸馏水。

1.2 主要仪器

采用的电子鼻系统是德国AIRSENSE公司的PEN2便携式电子鼻(Portable Electronic nose)。PEN2电子鼻包含10个金属氧化物传感器阵列。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炭过滤气体的电导率G₀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、

收稿日期:2005-07-02

基金项目:国家自然科学基金(30571076);国家教育部新世纪人才支持计划资助(NCET-04-0544)

作者简介:徐亚丹,女,1981年出生,硕士生

通讯作者:王俊

采样通道和计算机。样品气体通过一个内置泵以 400 mL/min 的速率从进口处被吸附到传感器通道中,基准气体(zero air)以 600 mL/min 的速率通过另一泵流到传感器通道,从而使样品通入的速率被调至 200 mL/min。PEN2 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,有效地保证了电子鼻测量数据的稳定性和精确度。

1.3 实验方法

1.3.1 纯牛奶和奶粉奶 将 13.5 g 奶粉溶于 1 000 mL 水(蒸馏水)中,用超声波乳化均质,得到均匀的奶粉奶,其蛋白质含量为 2.97 g/1 000 mL,与纯牛奶的蛋白质含量相近。将纯牛奶和奶粉奶混合,按混合比例的不同分为 6 组,即:100%纯牛奶、80%纯牛奶和 20%奶粉奶的混合奶、60%纯牛奶和 40%奶粉奶的混合奶、40%纯牛奶和 60%奶粉奶的混合奶、20%纯牛奶和 80%奶粉奶的混合奶、100%奶粉奶。每组 6 个样品,每个样品的体积均为 40 mL。将样品均置于 500 mL 烧杯内,用聚乙烯保鲜膜密封,再于温度为 20 ℃的室内环境下保存。检测时将电子鼻针头插入保鲜膜,设定吸气时间为 100 s,电子鼻软件系统每秒自动记录数据 1 次。吸气结束后,换上新的保鲜膜密封保存。每 24 h 检测 1 次,连续 7 d。

1.3.2 纯牛奶和水 在纯牛奶中掺入不同体积的蒸馏水,按掺水体积的不同分为 5 组,即:40 mL 纯牛奶、35 mL 纯牛奶和 5 mL 水的混合奶、30 mL 纯牛奶和 10 mL 水的混合奶、25 mL 纯牛奶和 15 mL 水的混合奶、20 mL 纯牛奶和 20 mL 水的混合奶。每组 6 个样品,每个样品体积均为 40 mL。将样品均置于 500 mL 烧杯内,用聚乙烯保鲜膜密封,检测时将电子鼻针头插入保鲜膜,设定吸气时间为 100 s,电子鼻软件系统每秒自动记录数据 1 次。

1.4 数据分析方法

1.4.1 线性判别式分析 线性判别式分析是一种常用的分类方法,使用该方法需要样本空间呈正态分布,并有相等的离差。构造的判别函数由原始变量经线性组合得出,能够最大限度地区分不同的样本集,在降低数据空间维数的同时最大限度地减少信息丢失。这种数学分类规则可将 N 维空间分成一些子空间,并将其定义在直线、平面或超

平面上。这种计算判别函数的方法可以使组间变异与组内变异的比率达最大。由于 LDA 具有分类效果好、易实现等优点,所以成为在电子鼻系统中应用十分广泛的方法,并都取得了良好的效果。

1.4.2 主成分分析 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 分析的散点图上显示主要的两维散点图。PCA1 和 PCA2 上包含了在 PCA 转换中得到的第一主成分和第二成分的贡献率。贡献率越大,说明主要成分可以较好的反映原来多指标的信息。一般情况下,总贡献率超过 70%~85%的方法即可使用。

2 结果与讨论

2.1 用电子鼻检测纯牛奶、奶粉奶以及两者的混合奶

将不同混合比例的纯牛奶、奶粉奶的混合奶的 6 组样品进行比较,在当天(即第 1 天),各组样品保持新鲜的状态下,用电子鼻吸附烧杯内部空间气味的方法获取数据,再用 LDA 和 PCA 分析法对 6 组样品进行分析。由图 1 可知,各组样品分析数据点分布于各自区域,能较明显地被区分开来。例如,采用 LDA 方法分析可以将纯牛奶和奶粉奶明显地区分,二者分别集合于图两侧的最高位置,且两组奶分析数据点集合之间的距离大。这可能与这两组样品的挥发气味的组成有较大差异有关。其余 4 组分析数据点集合的分布不同,它们各自也能较好地区分。6 组牛奶的分布具有一定的规律性,即随着纯牛奶比例的减少,离 100%纯牛奶的距离也越远;相反,随着奶粉奶比例的增加,离 100%奶粉奶的距离越近,且各组按顺时针方向有规律地排列,纯牛奶成分较高的三组(100%纯牛奶、80%纯牛奶、60%纯牛奶)靠得较紧密一些,而含奶粉奶成分较高的三组,相互之间的距离较大。用 PCA 方法进行分析(图 1b),各组内数据点的分布更加集中,100%纯牛奶、80%纯牛奶的混合奶、60%纯牛奶的混合奶在图的右下侧,并且彼此之间的距离较近;40%纯牛奶的混合奶、20%纯牛奶的混合奶、100%奶粉奶这三组在左侧,彼此之间的距离较大。

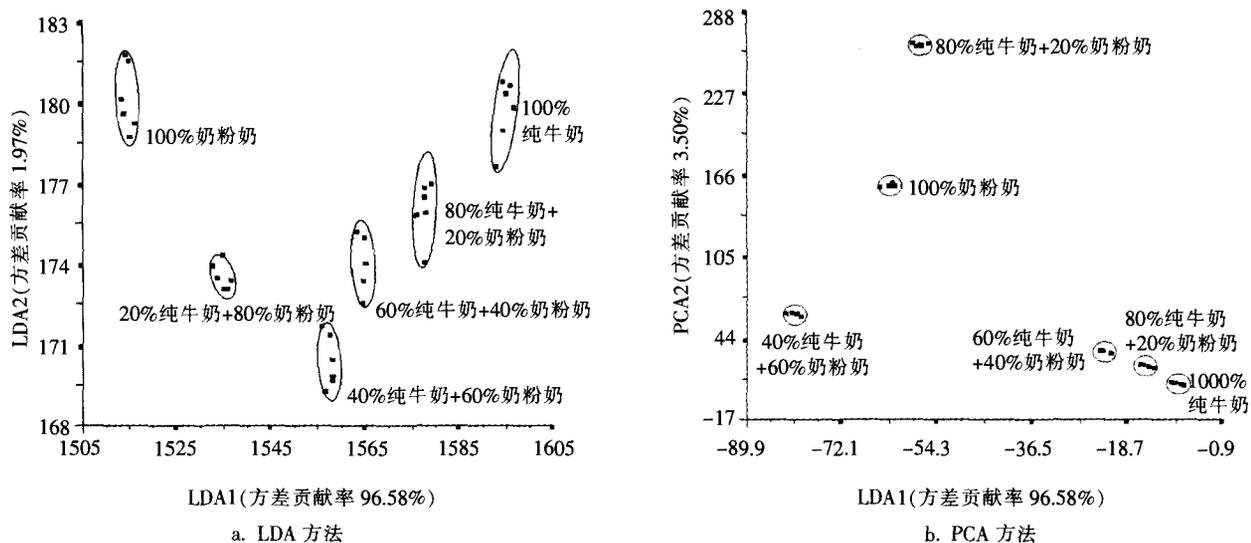


图1 第1天6组牛奶的分布图

Fig.1 Distributing plot of the 6 groups milk on the 1st day

2.2 用电子鼻检测存放一定天数后的纯牛奶、奶粉奶以及两者的混合奶

这6组样品存放1d后即第2天的LDA和PCA分析图(略)与图1有相同的结论。

从第4天开始,一些牛奶样品开始变得粘稠,从外观上看像奶酪一样。采用LDA方法分析后可知牛奶的分布有了变化(见图2a),即80%纯牛奶的混合奶、60%纯牛奶的混合奶、40%纯牛奶的混

合奶这三组牛奶在LDA图上发生了部分重叠。采用PCA方法分析后可知(见图2b),这6组样品分布仍有差异,说明在牛奶品质检验中,在区分纯牛奶和奶粉奶的混合奶时,PCA分析方法比LDA分析方法的区分能力强一些。从第4天开始,各组牛奶中的部分样品已经开始变质,采用PCA分析方法仍可区分各组牛奶。

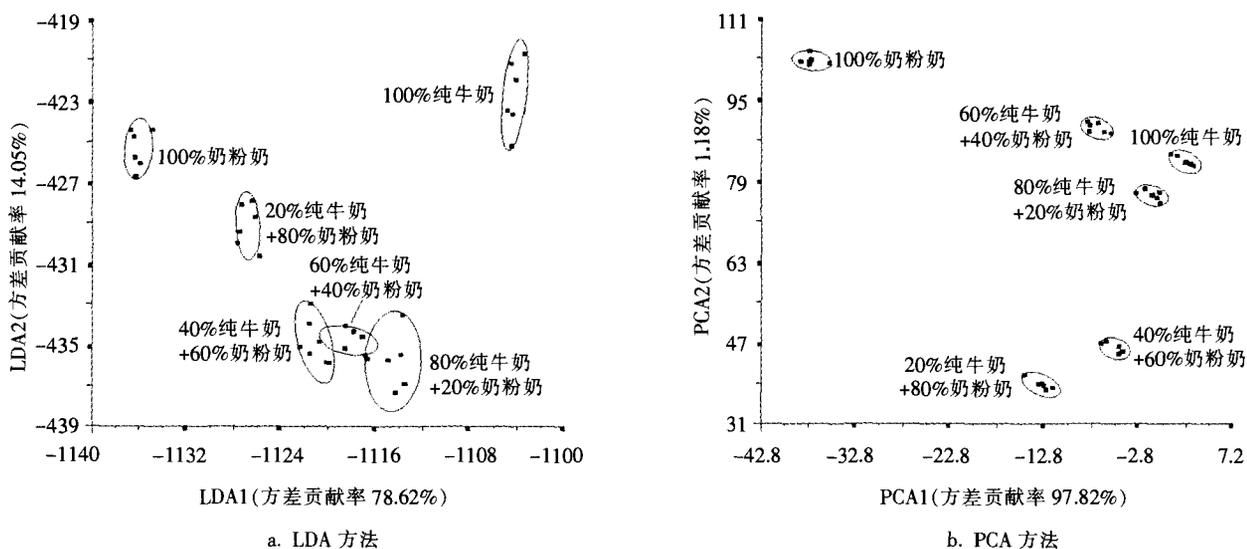


图2 第4天6组牛奶的分布图

Fig.2 Distributing plot of the 6 groups milk on the 4th day

从第5天开始,牛奶样品已经大部分发生腐败,体现在同一组中,6个样品数据的离散性很大,各组样品彼此之间相互重叠,分布没有明显的规律(见图3)。说明牛奶腐败变质后的气味已经

掩盖了新鲜纯牛奶和奶粉奶的气味。存放到第6、7天,所获得的结果和存放5d的结果类似,电子鼻已经无法有效地检测各种混合成分。

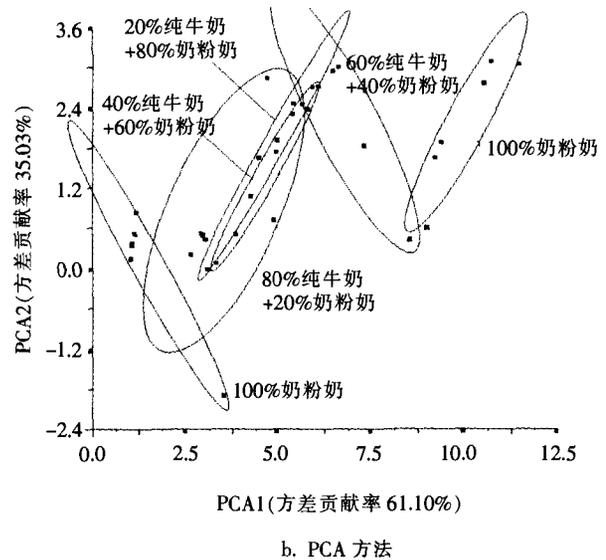
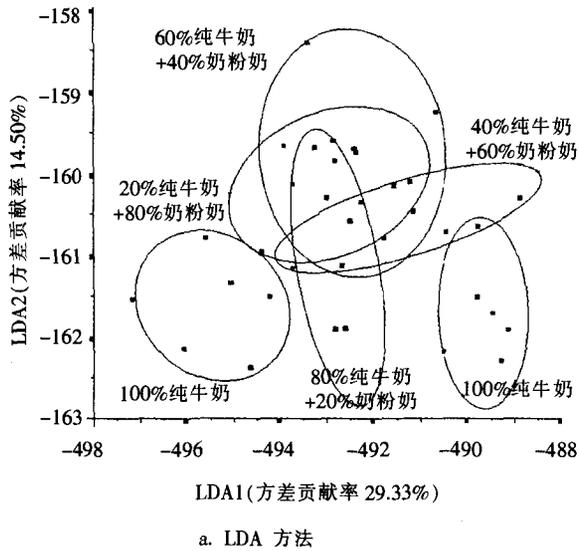


图3 第5天6组牛奶的分布图

Fig.3 Distributing plot of the 6 groups milk on the 5th day

2.3 用电子鼻检测纯牛奶与水及其混合奶

在纯牛奶中掺杂了不同体积的水。5组样品经电子鼻检测后的数据再经LDA和PCA方法分析,所得结果如图4所示。采用LDA方法分析后,

5组牛奶的分析数据点的集合的分布存在较大差异(见图4a)。40 mL纯牛奶组在图4a的左侧下方,随着掺水体积的增加,5组牛奶呈顺时针方向均匀分布,掺水10 mL组达到最高点。因此,用

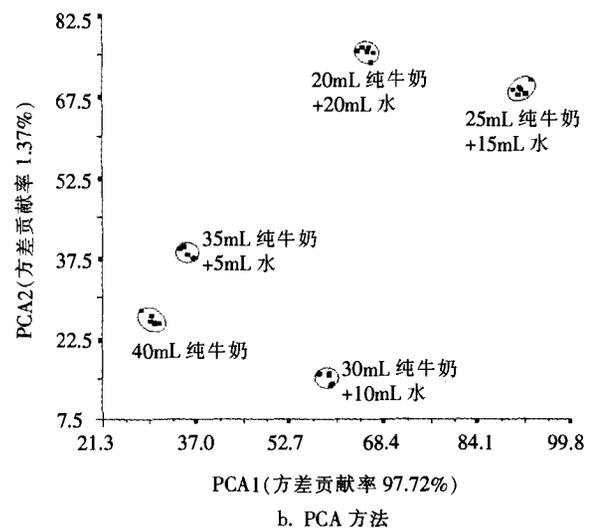
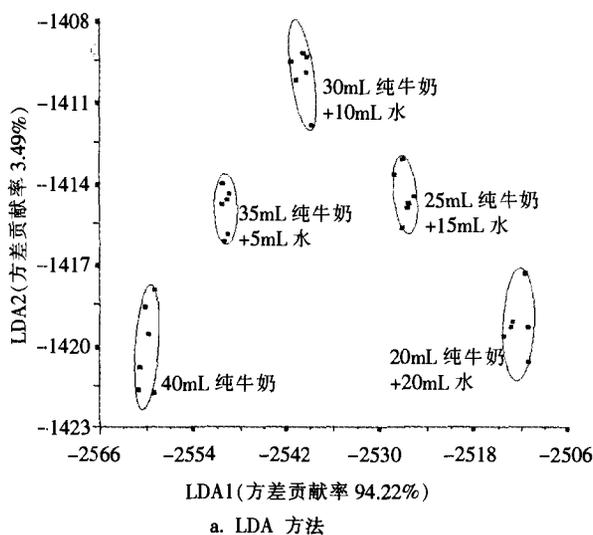


图4 掺加不同体积水的牛奶的分布图

Fig.4 Distributing plot of milk adulterated with different volume of water

LDA 分析方法能够分辨出牛奶的掺水比例,可以用来检测牛奶的纯度。图 4b 是数据经 PCA 分析后的结果。40 mL 纯牛奶、掺有 5 mL 水的混合奶、掺有 10 mL 水的混合奶三组靠得较近,而掺有 15 mL 水的混合奶和掺有 20 mL 水的混合奶离得较远。在 PCA 分析图上,高浓度纯牛奶样品与低浓度纯牛奶样品可以被明显地区分,可以用来评价牛奶浓度的高低,即在图右上侧为低浓度牛奶,左下侧为高浓度牛奶。

2.4 纯牛奶、奶粉奶和水

为了测试电子鼻区分 3 类奶的能力(纯牛奶、纯牛奶和奶粉奶的混合奶、纯牛奶和水的混合

奶),将 40 mL 纯牛奶;含 80%纯牛奶与 20%奶粉奶的混合奶,总体积为 40 mL;35 mL 纯牛奶与 5 mL 水的混合奶分别进行检测。图 5a 为经 LDA 方法分析后的结果。这 3 组牛奶数据点集合的分布差异明显,能被电子鼻明显地区分。由图 5b 可知,采用 PCA 方法分析后也能区分开来,但是 40 mL 纯牛奶与掺有 5 mL 水的混合奶两组样品相对较接近,可能由于水是无气味的,这两组样品中的唯一气味就是纯牛奶,使得两组牛奶气味的主成分一致,只是在浓度上有差别。而混合奶的组成气味有两种,即纯牛奶与奶粉奶的气味,与另二者分布距离较大。

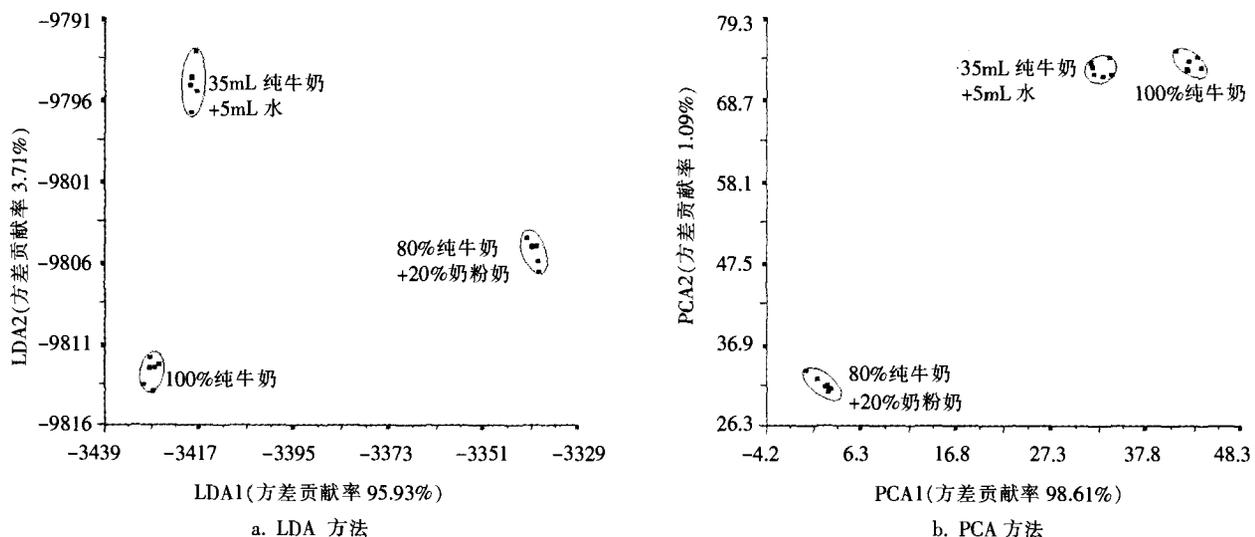


图 5 纯牛奶掺水或奶粉奶后的分析图

Fig.5 Analytical plot of milk adulterated with powdered milk or water

2.5 纯牛奶新鲜度的分析

为了测定纯牛奶的新鲜度,将用电子鼻测得的纯牛奶 1~7 d 的数据用 LDA 和 PCA 方法进行分析。图 6a 是经 LDA 分析方法所得结果。纯牛奶在放置前 4 d 能够被明显地区分出来;从第 4 天开始,6 个样品的数据出现较大的离散性;第 5~7 天的数据重合在一起。这可能是因为在 1~7 d 之内,牛奶的新鲜度发生了变化,所以电子鼻能根据牛奶的气味准确地区分前 4 d 的牛奶;第 5 天开始,样品大部分腐败变质,并且腐败后的气味相似,电子鼻已经不能准确地区分第 5~7 天的牛奶。由 PCA 分析方法也可以得出上述结论。这与 S.

Capone 等所获得的结果相一致^[12]。图 7a、图 7b 分别是 40%纯牛奶与 60%奶粉奶的混合奶的 LDA 和 PCA 分析图,图 8a、图 8b 分别是 100%奶粉奶的 LDA 和 PCA 分析图。比较图 6~图 8 可知,不仅对纯牛奶新鲜度的检测有此规律,而且当纯牛奶与奶粉奶以不同比例混合并用电子鼻检测后,在 LDA 和 PCA 分析图中也有类似的规律,即前 4 d 数据被较好地区分,第 5~7 天的数据重合在一起。随着存放时间的延长,电子鼻可以根据牛奶气味的变化,在 LDA 和 PCA 分析图中反映牛奶的新鲜度。

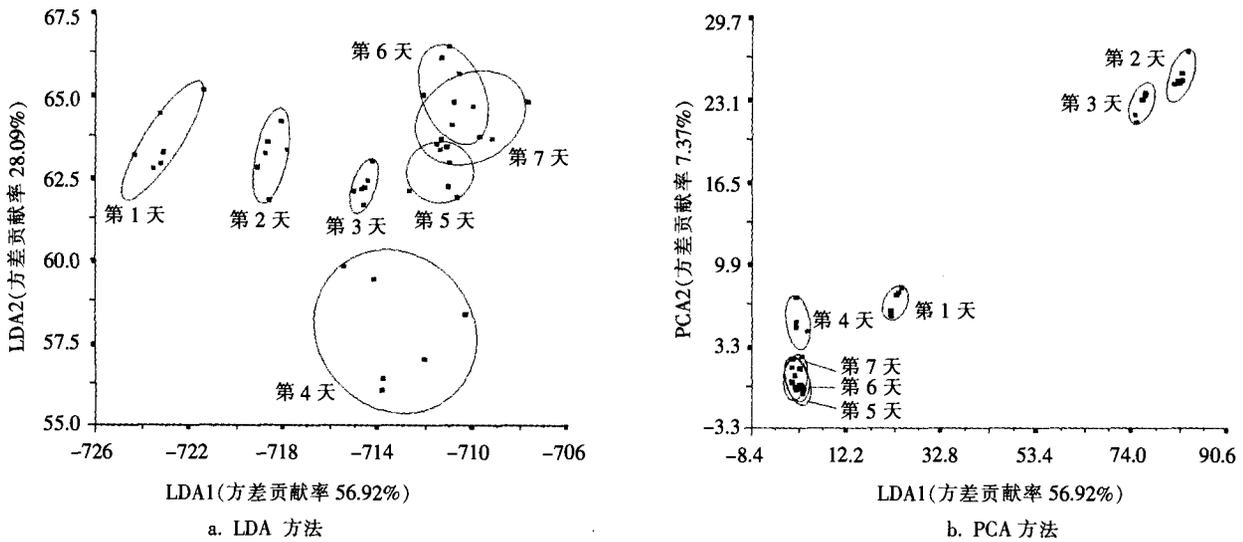


图6 100%纯牛奶在1~7 d的分析图

Fig.6 Analytical plot of the 100% pure milk on 1~7 days

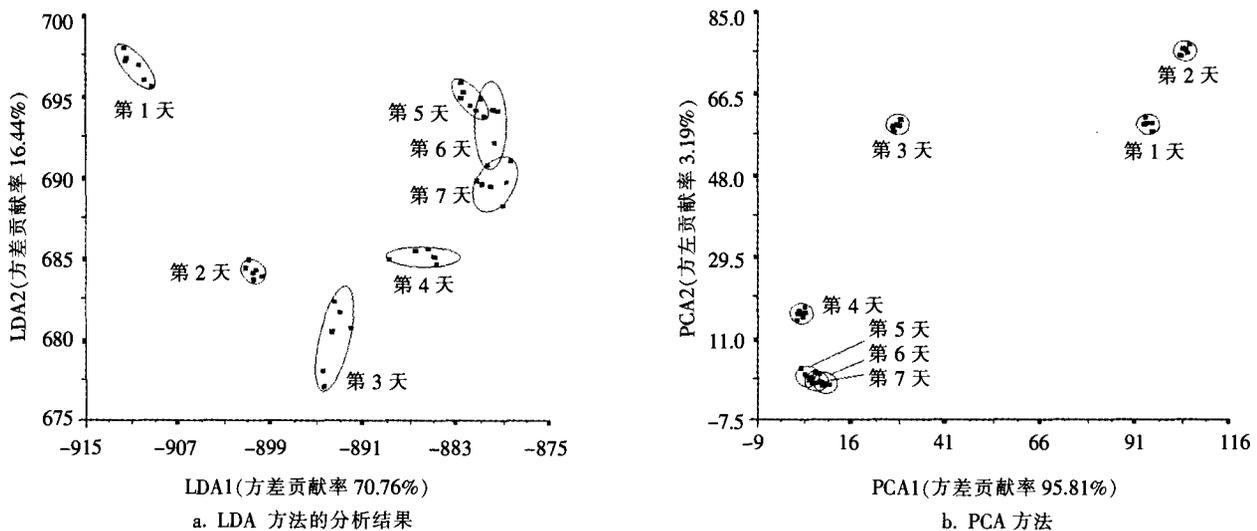


图7 40%纯牛奶与60%奶粉奶的混合奶在1~7 d的分析图

Fig.7 Analytical plot of the milk adulterated with 60% powdered milk on 1~7 days

3 结论

(1) 电子鼻可以根据不同气味准确地区分纯牛奶与奶粉奶。当纯牛奶与奶粉奶以不同的比例混合后,电子鼻还可以根据气味的浓度区分它们。在第1~3天的LDA分析图中,根据纯牛奶和奶粉奶的混合比例各组样品有规律地分布。

(2) 当纯牛奶中掺入不同体积水时,电子鼻能准确地区分它们,并且根据纯牛奶的浓度在LDA

分析图中有规律地分布。在PCA分析图中,高浓度奶与低浓度奶被明显地区分,可以籍此来判别牛奶的浓度。

(3) 电子鼻能区分存放1~4 d的牛奶(纯牛奶、奶粉奶和它们按不同比例混合的混合奶),不能区分5~7 d的牛奶。随着存放时间的延长,电子鼻可以根据牛奶气味的变化,经LDA和PCA方法分析后在图中反映出牛奶的新鲜度。

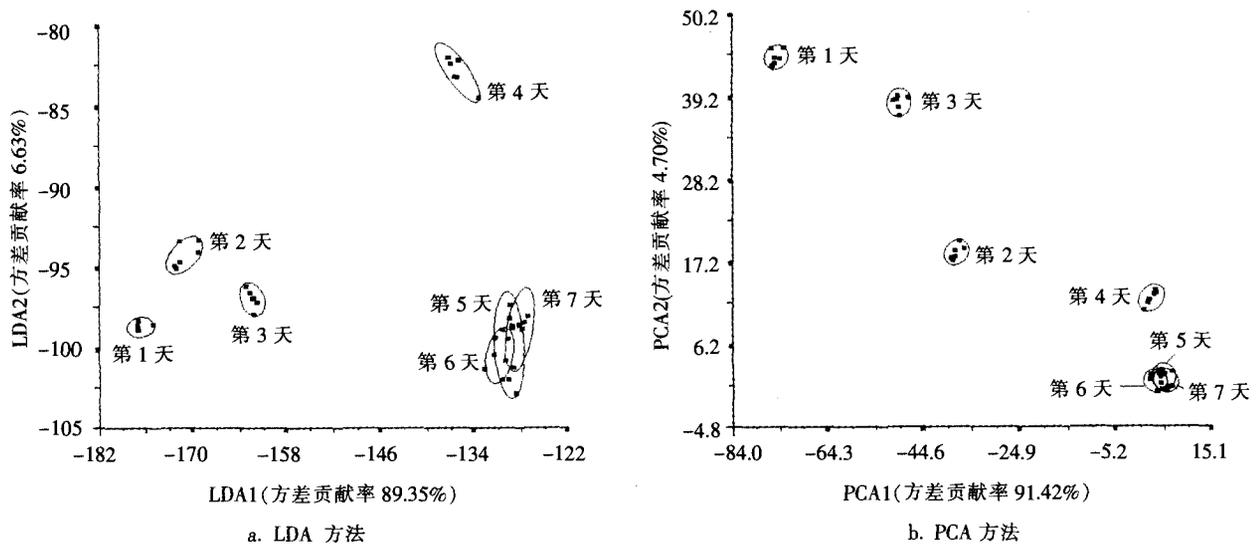


图8 100%奶粉奶在1~7 d的分析图

Fig.8 Analytical plot of the 100% powdered milk on 1~7 day

参 考 文 献

1. 吴守一, 邹小波. 电子鼻在食品行业中的应用研究进展 [J]. 江苏理工大学学报 (自然科学版), 2000, 21 (6): 13~17
2. 王俊, 胡桂仙等. 电子鼻与电子舌在食品检测中的应用研究进展 [J]. 农业工程学报, 2004, 20 (2): 292~295
3. 周亦斌, 王俊. 电子鼻在食品感官检测中的应用进展 [J]. 食品与发酵工业, 2004, 30 (2): 129~132
4. 于勇, 王俊, 胡桂仙. 电子鼻技术的研究进展及其在农产品加工中的应用 [J]. 浙江大学学报 (农业与生命科学版), 2003, 29 (5): 579~584
5. Shita S, Shima K, Haruta T, et al. Discrimination of odors emanating from 'La France' pear by semiconducting polymer sensors [J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2000, 26 (2): 209~216
6. Schweizer-Berberich M, Vahinger S, Gopel W. Characterisation of fishness with sensor array [J]. Sensors and Actuators B, 1994, 18 (1-3): 282~290
7. Bourrounet B, Talou H., Gaset A. Application of a multigas sensor device in the meat industry for boar-taint detection [J]. Sensors and Actuators B, 1995, 27 (1-3): 250~254
8. Dutta R, Hines E L, Gardner J W, et al. Tea quality prediction using a tin oxide-based electronic nose: an artificial intelligence approach [J]. Sensors and Actuators B, 2003, 94 (2): 228~237
9. Collier W A, Baird D B, Park-Ng Z A, et al. Discrimination among milks and cultured dairy products using screen-printed electrochemical arrays and an electronic nose [J]. Sensor and Actuator B, 2003, 92 (1-2): 232~239
10. Marsili R T, SPME-MS-MVA as an electronic nose for the study of off-flavour in milk [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1999, 47 (4): 648~654
11. Capone S., Epifani M., Quaranta F., Siciliano P., et al. Monitoring of rancidity of milk by means of an electronic nose and a dynamic PCA analysis [J]. Sensor and Actuator B, 2001, 78 (1-3): 174~179
12. Capone S, Siciliano P., Quaranta F, et al. Analysis of vapours and foods by means of an electronic nose based on a sol-gel metal oxide sensors arrays [J]. Sensor and Actuator B, 2000, 69 (3): 230~235

Identification of Adulterated 'Yili' Milk Based on Electronic Nose

Xu Yadan^{1,2} Wang Jun¹ Zhao Guojun³

¹College of Biosystem Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029

²Jiaxing College of Profession & Technology, Jiaxing 313000

³Zhejiang Developing Parking Co. Ltd., Hangzhou 310029

Abstract In order to obtain a fast and available process to control the quality of milk, electronic nose (E-nose) was applied in identifying of adulterated milk. The processes of experiment were: the pure milk was adulterated with different proportion of powdered milk and identified by E-nose in the 1st day to 7th day; the pure milk was adulterated with distilled water and identified by E-nose. The data were analyzed by LDA and PCA analysis. In the plot of LDA and PCA analysis the conclusion could be obtained; E-nose could discriminate pure milk and powdered milk by their own aroma. When pure milk was adulterated with different proportion of powdered milk, they could be identified by E-nose according to aroma concentration. Started from 1st day to 3rd day, in the plot of LDA analysis, the groups of milk distributed regularly according to their adulterated proportion of powdered milk. The E-nose could discriminate the pure milk adulterated with different volume of water. High and low concentration milk could be discriminate obviously in plot of PCA analysis. The E-nose could discriminate the 1st-4th day milk, but 5th-7th day milk. The E-nose could identify the odor mutation of milk day by day. And the fresh level of milk could be obtained from the plot of LDA and PCA analysis.

Key words E-nose Pure milk Powdered milk LDA PCA

科技动态

美国利用生物传感技术检测食品毒素

美国农业部农业研究服务中心的化学家日前开发出生物传感技术。依靠此技术,可以检测火腿、牛奶和蛋类等食品中的抗热毒素。

据悉,美国科学家开发出的生物传感技术主要利用葡萄球菌和表面胞质基因共振(SPR)来检测毒素。SPR利用光反射金属薄膜,这些膜上会附上毒素和抗毒素抗体分子。当这些分子黏合在薄膜表面时,能改变光折射的路线,光强度的变化可以通过光感检测器监控,由此确认食品样品中含有多少毒素。

据介绍,生物传感技术可以检测单一食品样品中的几种细菌毒素。科学家可以通过屏幕显示、检测和确认食品中多种化学残留,如兽药和农药等残留物。

(消息来源:《中国食品报》)