

电子鼻对不同温度下生鲜羊奶贮藏时间的判定

张虹艳, 丁武*

(西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 利用电子鼻 PEN3 系统判定常温和冷藏条件下羊奶的贮藏时间。通过电子鼻系统采集羊奶常温贮藏及冷藏期间挥发性成分的响应值, 并利用主成分分析法(principal component analysis, PCA)及线性判别分析法(linear discrimination analysis, LDA)对其挥发性成分及贮藏时间进行分析。结果表明: PCA 方法既可以区分常温贮藏及冷藏 1~6d 的生鲜羊奶, 还可以对比常温和冷藏条件下贮藏 1~6d 的羊奶, 并表现出了较好的区分性, 但是不能分析出贮藏期间羊奶挥发性成分的变化趋势; LDA 方法区分效果不及 PCA, 但明显体现出了羊奶贮藏期间挥发性成分的变化趋势。综合 PCA 及 LDA 方法的分析结果, 说明电子鼻可以有效地判定常温和冷藏条件下生鲜羊奶的贮藏时间及贮藏期内挥发性成分的变化趋势。

关键词: 电子鼻; 温度; 羊奶; 贮藏时间; 主成分分析法; 线性判别分析法

Discrimination of Storage Time and Volatile Compositions of Raw Goat Milk by Electronic Nose

ZHANG Hong-yan, DING Wu*

(College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: An electronic nose system PEN3 was used to discriminate the storage time of raw goat milk at 4 °C and 25 °C. The volatile composition of goat milk was sampled by PEN3, and the obtained data were analyzed using principal component analysis (PCA) and linear discrimination analysis (LDA). The results showed that PCA method could discriminate the storage temperature and time of raw goat milk except for the variation of volatiles during storage. On the contrary, LDA method could not discriminate the storage temperature and time effectively although it could discriminate the variation in volatiles during storage. These findings collectively indicate that electronic nose can effectively discriminate the storage time of raw goat milk at 4 °C and 25 °C and the variation in volatiles during storage.

Key words: electronic nose; goat milk; storage temperature; storage time; principal component analysis (PCA); linear discrimination analysis (LDA)

中图分类号: TS251; TP212

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)16-0257-04

生鲜奶挤出来若不及时冷却, 微生物会大量繁殖, 致使新鲜度下降, 营养品质降低。目前, 生鲜奶新鲜度的分析评定仍以传统的化学分析方法为主, 这些分析方法技术成熟、准确度也较高, 但检测所需时间长、破坏样品, 很难满足短时间内获取大量样品成分信息的市场需要。在这种情况下, 快速检验和评价乳品的质量成为乳品加工业、食品质量安全监管部门和广大消费者的迫切需求^[1-2]。

电子鼻(electronic nose, EN)作为一种新型仪器, 因其客观、准确、快捷、重复性好及不损伤样品的特点, 越来越得到人们的重视^[3-4]。电子鼻与普通的化学

仪器(如色谱仪、光谱仪等)不同, 得到的不是被测样品成分定性和定量结果, 而是给予样品中挥发成分的整体信息, 也就是“指纹数据”^[5]。目前电子鼻在食品中的应用主要集中于肉品新鲜度的检测^[6]、果蔬成熟度和储藏期的检验^[7]、茶叶的分类^[8]、谷物品质的筛选^[9]、饮料的识别^[10]、酒类的识别^[11]、植物油的检测^[12]以及食品包装的检测^[13]。

羊奶酪蛋白含量低, 乳清蛋白含量高, 蛋白质的凝块也比较软, 组成羊奶蛋白质的氨基酸与人奶相近。因此, 灭菌后的羊奶, 其营养成分几乎可全部被人体消化吸收^[14]。本实验以羊奶为研究对象, 用电子鼻技

收稿日期: 2010-12-06

基金项目: 国家公益性行业(农业)科研专项经费项目(3-45); 西北农林科技大学校青年学术骨干支持计划资助项目

作者简介: 张虹艳(1986—), 女, 硕士研究生, 主要从事畜产品加工和食品安全研究。E-mail: hongyan198629@163.com

* 通信作者: 丁武(1971—), 男, 副教授, 博士, 主要从事畜产品加工和食品安全研究。

E-mail: dingwu10142000@yahoo.com.cn

术检测不同贮藏温度下羊奶挥发性成分的变化,进而判定羊奶的贮藏时间及贮藏期内挥发性成分的变化趋势。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

羊奶由当地养羊场提供。

1.2 仪器与设备

PEN3 便携式电子鼻 德国 Airsense 公司。PEN3 电子鼻包含 W1C(甲苯类)、W5S(NO_2)、W3C(苯类)、W6S(H_2)、W5C(丙烷)、W1S(CH_3)、W1W(H_2S)、W2S(CO)、W2W(H_2S)和 W3S(CH_3)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,其与初始电导率 G_0 的比值 G/G_0 (相对电导率)也随之变化。响应气体浓度越大, G/G_0 的值越偏离1(大于或者小于1);如果浓度低于检测限或者没有感应气体, G/G_0 的值则接近甚至等于1。记录10个不同选择性的传感器 G/G_0 的值,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。结合自带 WinMuster 软件对数据进行采集、计算和分析。

1.3 方法

1.3.1 羊奶贮藏条件

每个羊奶样品 20mL,放入 50mL 玻璃容器中,分别置于 4°C 和 25°C 条件下贮藏,贮藏时间为 1、2、3、4、5d 和 6d。利用电子鼻对不同温度下不同贮藏时间的样品进行检测,每个样品重复 6 次。

1.3.2 样品检测参数

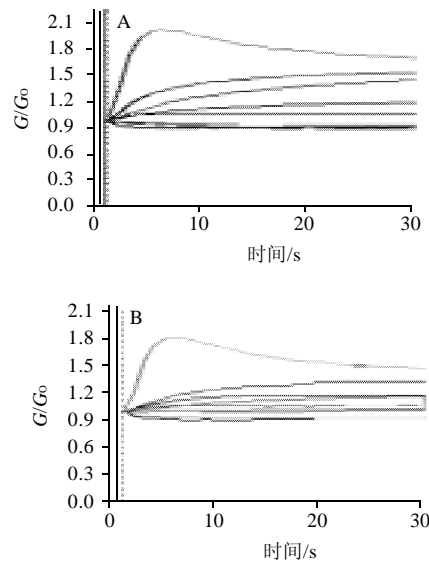
实验时将样品密封 1h,当其顶部空间的挥发物将达到平衡状态时,进行电子鼻自动顶空取样的检测。电子鼻实验参数设置如下:样品间隔 1s,样品准备时间 5s,检测时间 30s,测量计数 1s,零点计数 100s,自动调零时间 5s,清洗时间 60s,内部流量 400mL/min,进样流量 400mL/min。

1.3.3 数据处理方法

该实验采用的主要分析方法有:主成分分析法(principal component analysis, PCA)、线性判别分析法(linear discrimination analysis, LDA)。在用 PCA 进行分析时,一般情况下,总贡献率超过 70%~85% 的方法即可使用。LDA 是识别因子法(discriminant factor analysis, DFA)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。

2 结果与分析

2.1 电子鼻对挥发性成分的响应



每一条曲线代表一个传感器的响应值,即羊奶挥发性成分通过传感器通道时,电阻比(G/G_0)随检测时间的变化情况。

图1 传感器对常温羊奶(A)和冷藏羊奶(B)挥发性物质的响应图

Fig.1 Response graphs of electronic nose sensors to volatile compounds in goat milk

由图1可知,刚开始时相对电阻比较低,随着羊奶中挥发性组分不断被吸入并在传感器表面富集,该比值迅速增大并达到最大值,随后逐渐趋于平缓,达到稳定的状态。样品在 25~30s 之间信号曲线较为平稳,本实验用稳定状态下 25~30s 处的信号作为分析的时间点。由图1可看出,电子鼻对羊奶挥发性成分有明显的响应,并且每一个传感器对羊奶的响应各不相同。

2.2 电子鼻对常温及冷藏羊奶贮藏时间的分析

2.2.1 PCA 分析

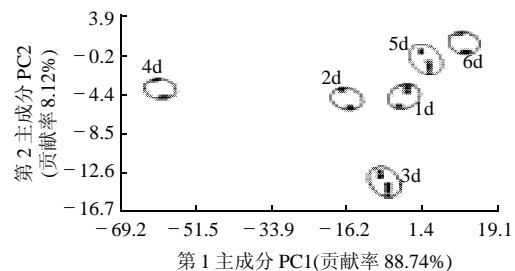
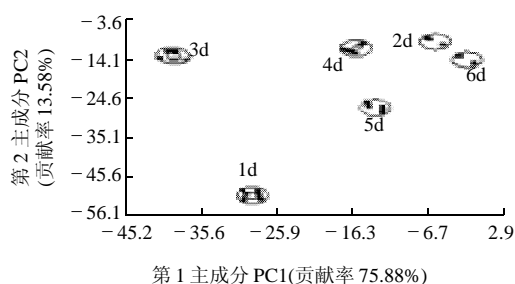


图2 羊奶常温贮藏期间 PCA 图

Fig.2 PCA score plot of goat milk on the first through sixth day of storage at 25°C

图2为羊奶常温贮藏期间的PCA图,第1主成分贡献率为 88.74%,第2主成分贡献率为 8.12%,总贡献率为 96.85%。从图2可以看出,常温贮藏 1~6d 的羊奶完全得到区分,但不同贮藏时间的羊奶其挥发性成分并没有明显的变化趋势。需要利用 LDA 方法进行进一步分析。



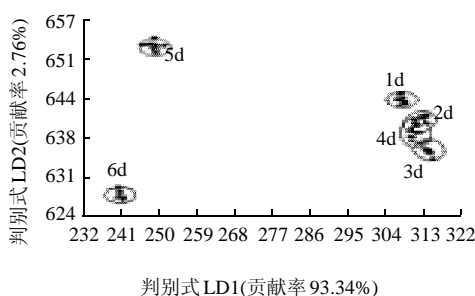
第1主成分 PC1(贡献率 75.88%)

图3 羊奶冷藏期间 PCA 图

Fig.3 PCA score plot of goat milk on the first through sixth day of storage at 4 °C

图3为羊奶冷藏期间的PCA图,第1主成分贡献率为75.88%,第2主成分贡献率为13.58%,总贡献率为89.46%。从图3可以看出,冷藏第1~6天的样品可以得到明显区分。但不同冷藏时间的羊奶其挥发性成分并没有明显的变化趋势。需要利用LDA方法进行进一步分析。

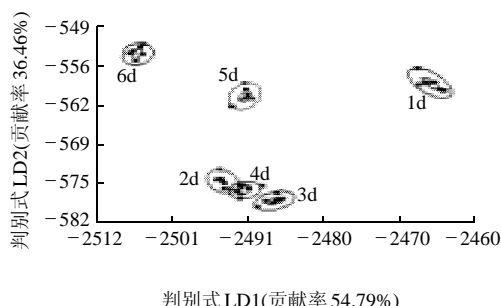
2.2.2 LDA 分析



判别式 LD1(贡献率 93.34%)

图4 羊奶常温贮藏期间 LDA 图

Fig.4 LDA score plot of goat milk on the first through sixth day of storage at 25 °C



判别式 LD1(贡献率 54.79%)

图5 羊奶冷藏期间 LDA 图

Fig.5 LDA score plot of goat milk on the first through sixth day of storage at 4 °C

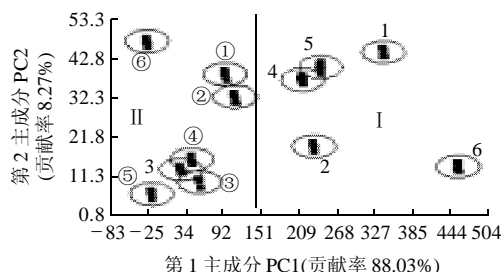
LDA分析方法注重羊奶气味的速率变化(图3中各中心点间的距离)。由图4可知,羊奶常温贮藏第1~4天的LD1变化很小,由于玻璃容积小,而常温下羊奶挥发性成分浓度大,很容易达到饱和,从而导致贮藏1~

4d的羊奶无法被区分。贮藏第4~5天LD1变化较大,这种变化是由于随着贮藏时间的延长,羊奶中产生了大量新的挥发性成分,贮藏前期羊奶风味的前体物质(乳糖、蛋白质、脂肪)含量较高,贮藏期间发生一系列降解反应,反应产物相互作用所致。贮藏第5~6天LD1变化不大,LD2变化较大,说明羊奶风味前体物质随贮藏时间的延长逐渐减少,风味的变化则主要是由于新的挥发性成分间的相互作用而引起的^[15]。由此说明贮藏时间的不同对常温羊奶中挥发性成分的变化影响很大。

由图5可知,羊奶冷藏第1~2天的LD1变化较大,说明羊奶的挥发性成分变化较大,因为冷藏第2天羊奶风味的前体物质(乳糖、蛋白质、脂肪)发生了部分的降解反应。羊奶贮藏第2~4天LD1变化很小,说明冷藏条件抑制了贮藏初期的降解反应。贮藏第4~5天LD1变化不大,LD2变化较大,说明羊奶风味前体物质随贮藏时间的延长逐渐减少,而新的挥发性成分间产生相互作用。贮藏第5~6天LD1变化较大,LD2变化不大,表明羊奶中微生物的降解反应加剧。由此说明贮藏时间的不同对冷藏羊奶中挥发性成分的变化产生了很大的影响。

2.3 电子鼻对不同贮藏温度下不同贮藏时间羊奶的对比

2.3.1 PCA 分析



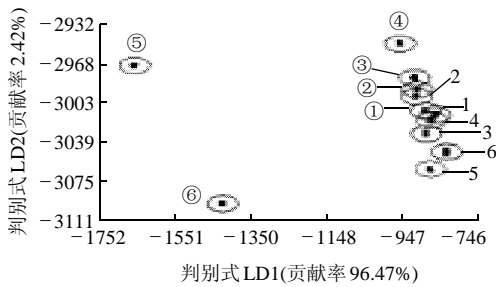
1.冷藏第1天的羊奶,①.常温贮藏第1天的羊奶。

图6 常温羊奶与冷藏羊奶贮藏期间 PCA 图

Fig.6 Comparative PCA score plot of goat milk on the first through sixth day of storage at 4 °C

由图6可以看出,第1主成分贡献率为88.03%,第2主成分贡献率为8.27%,总贡献率为96.30%。区域I为冷藏羊奶,区域II为常温羊奶。冷藏羊奶和常温羊奶在第1主成分PC1上可以得到明显的区分,但冷藏第3天的羊奶和常温贮藏第3~4天的羊奶发生了部分重叠,而冷藏第3天的羊奶和常温贮藏第3~4天的羊奶浓度相同,说明其挥发性成分相似。常温贮藏1~6d的羊奶和冷藏1~6d的羊奶可同时被电子鼻识别,因为羊奶在不同温度下不同贮藏期内发生降解反应的程度不同,使其保持特有的挥发性成分。

2.3.2 LDA 分析



1. 冷藏第 1 天的羊奶, ①. 常温贮藏第 1 天的羊奶。

图 7 常温羊奶与冷藏羊奶贮藏期间 LDA 图

Fig.7 Comparative LDA score plot of goat milk on the first through sixth day of storage at 4 °C

由图 7 可以看出, 判别式 LD1 的贡献率为 96.47%, 判别式 LD2 的贡献率为 2.42%, 总贡献率为 98.89%, 说明羊奶贮藏期间挥发性成分的差异主要由第 1 判别式 LD1 决定。冷藏 1~6d 的羊奶 LD1 方向上变化很小, 因为冷藏条件抑制了羊奶中微生物的降解反应。LD2 上略有变化, 是由于降解产生的少量新挥发性成分间发生相互作用所致。

常温贮藏第 1~4 天的羊奶与冷藏 1~6d 的羊奶在 LD1 上变化很小, 并且发生了部分重叠, 说明常温贮藏 1~4d 内的羊奶与冷藏 1~6d 内的羊奶挥发性成分的差异很小。常温贮藏第 4~5 天的羊奶在 LD1 上变化很大, LD2 上变化很小, 因为羊奶常温贮藏第 5 天微生物的降解反应加剧, 产生大量新的挥发性成分。常温贮藏第 5~6 天的羊奶在 LD1 上变化不大, 但在 LD2 上变化很大, 说明风味前体物质(乳糖、蛋白质、脂肪)随贮藏时间的延长逐渐减少, 新的挥发性成分间产生了相互作用。

3 结 论

PCA 能很好地区分常温及冷藏条件下不同贮藏时间的羊奶, 但不能体现明显的变化趋势; LDA 虽然不能明显区分常温及冷藏条件下不同贮藏时间的羊奶, 但体现出了贮藏期间挥发性成分明显的变化趋势。综合 PCA 及 LDA 分析表明电子鼻利用挥发性成分的差异可以分别区分常温及冷藏条件下不同贮藏时间的羊奶。

通过对比常温及冷藏条件下不同贮藏时间的羊奶发现, PCA 能够同时区分常温和冷藏条件下的不同贮藏时间的羊奶, 但不能综合分析出两种温度下羊奶挥发性成分的变化趋势。LDA 虽然不能区分冷藏和常温下不同贮

藏时间羊奶, 但是通过对比分辨出了两种温度下羊奶挥发性成分的变化趋势。表明电子鼻不但可以分别区分常温及冷藏条件下不同贮藏时间的羊奶, 而且可以同时对比不同温度下不同贮藏时间的羊奶, 并且体现出贮藏期间挥发性成分的变化趋势。

参考文献:

- [1] TIKK K, HAUGEN J E, ANDERSAN H J, et al. Monitoring of warmed-over flavor in pork using the electronic nose-correlation to sensory attributes and secondary lipid oxidation products[J]. Meat Science, 2008, 80(4): 1254-1263.
- [2] CONCINA I, FALASCONI M, GOBBI E, et al. Early detection of microbial contamination in processed tomatoes by electronic nose[J]. Food Control, 2009, 20(10): 873-880.
- [3] BALASUBRAMANIAN S, PANIGRAHI S, LOGUE C M, et al. Independent component analysis-processed electronic nose data for predicting *Salmonella typhimurium* populations in contaminated beef[J]. Food Control, 2008, 19(3): 236-246.
- [4] HORVATH K, ANDRASSY E, KORBASZ M, et al. Using automatic conductimetry for monitoring spoilage bacteria on chilled pork cutlets[J]. Acta Alimentaria, 2007, 36(2): 283-291.
- [5] BARBRI N, LLOBET E, BARI N, et al. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as an alternative technique for the spoilage classification of red meat[J]. Sensors, 2008, 8(1): 142-156.
- [6] 孙钟雷. 电子鼻技术在猪肉新鲜度识别中的应用[J]. 肉类研究, 2008, 22(2): 50-53.
- [7] TORRI L, SINELLI N, LIMBO S. Shelf life evaluation of fresh-cut pineapple by using an electronic nose[J]. Postharvest Biology and Technology, 2010, 56(3): 239-245.
- [8] 于慧春, 王俊, 张红梅, 等. 龙井茶叶品质的电子鼻检测方法[J]. 农业机械学报, 2007, 38(7): 103-106.
- [9] CAMPAGNOLI A, DELL'ORTO V, SANOINI G, et al. Screening cereals quality by electronic nose: the example of mycotoxins naturally contaminated maize and durum wheat[C]//Olfaction and electronic nose. Brescia, Italy: 13th International Symposium on Olfaction and the Electronic Nose, 2009, 1137: 507-510.
- [10] 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.
- [11] RAGAZZO-SANCHEZ J A, CHALIER P, CHEVALIER-LUCIA D, et al. Off-flavours detection in alcoholic beverages by electronic nose coupled to GC[J]. Sensors And Actuators B-Chemical, 2009, 140(1): 29-34.
- [12] SANARESE M, PARISINI C, DE MARCO E, et al. Application of electronic nose to monitor the frying process. A preliminary study[J]. Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse, 2007, 84(1): 33-39.
- [13] TORRI L, PIERGIOVANNI L, CALDIROLI E. Odour investigation of granular polyolefins for flexible food packaging using a sensory panel and an electronic nose[J]. Food Additives and Contaminants, 2008, 25(4): 490-502.
- [14] 徐颖, 汪璇, 刘小丹, 等. 羊奶的优势与发展前景[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2010, 53(14): 36-38.
- [15] 李琴, 朱科学, 周惠明. 利用电子鼻分析熬制时间对 3 种食用菌汤风味的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(6): 151-155.