

陈利梅, 李德茂, 叶乃好. 电子鼻在紫菜识别中的应用 [J]. 江苏农业科学, 2010(3): 385-386 437.

# 电子鼻在紫菜识别中的应用

陈利梅<sup>1</sup>, 李德茂<sup>1</sup>, 叶乃好<sup>2</sup>

(1 聊城大学农学院食品科学与工程系, 山东聊城 252059 2 中国水产科学院黄海研究所, 山东青岛 266071)

**摘要:** 采用电子鼻技术对不同生产日期的坛紫菜进行识别, 并对所获得数据进行主成分分析 (PCA)、线性判别法 (LDA) 分析, 发现电子鼻可以区分所选的不同生产日期的坛紫菜。研究还发现, 电子鼻能够识别随着货架期延长造成的坛紫菜的气味变化, 将所选的生产日期不同的种坛紫菜区分开来。坛紫菜的 Loadings 分析表明, 2 号传感器对第一主成分贡献率最大, 6 号传感器对第二主成分贡献率较大。

**关键词:** 电子鼻; 紫菜; 气味; 识别

**中图分类号:** S932.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2010)03-0385-02

紫菜是世界上人工栽培经济价值最高的一种海藻, 其产值约占大型海藻总产值的一半, 而我国是紫菜的重要生产国。紫菜因营养丰富和风味独特而受到人们的青睐。目前, 消费者对紫菜的品质要求除了以色泽、质地为指标以外, 还将紫菜的气味作为品质的重要评价指标。许璞等做了大量的研究工作, 他们主要采用顶空固相微萃取和气相色谱-质谱联用技术, 对坛紫菜、条斑紫菜及 1 个突变品系的生长藻体挥发性物质进行分析, 共分离鉴定出 66 种挥发性组分, 3 个紫菜试样中分别含有 36、44 和 45 种。鉴定组分中有 21 种为共同挥发性物质, 其中 8-十七烯和十五烷的相对量值最大, 可能是紫菜重要的挥发性风味物组分, 而一些短链醛、醇及酮类可能是构成紫菜特征嗅感的物质。野生型条斑紫菜与其突变品系 Y-g 之间的风味物组分无显著差别; 条斑紫菜所含挥发物中醛、酮相对量值明显高于坛紫菜<sup>[1]</sup>。以上的研究作为紫菜的风味物质研究奠定了基础, 但这种检测方法具有费时、检测费用高、无法与人的嗅觉系统进行比较且不能实现实时在线测量等缺点。电子鼻技术应运而生, 电子鼻得到的不是被测样品中某种或某几种成分的定位或定量结果, 而是样品中挥发成分的整体信息 (指纹数据), 它可以根据各种不同的气味测定不同的信号, 还可以将这些信号与经训练后建立的数据库中的信号加以比较, 进行判断识别, 因而具有类似鼻子的功能<sup>[2]</sup>。电子鼻采用的是一种人工智能技术, 可以在不破坏样品的情况下客观、准确、快捷、全面地评价气味, 重现性较好, 这也是电子鼻技术有别于人和动物的鼻子以及气相色谱等化学方法的地方。目前电子鼻在果蔬成熟度检测<sup>[3]</sup>、肉类检测<sup>[4]</sup>、酒类鉴别<sup>[5]</sup>、茶叶审评<sup>[6]</sup>、香精识别<sup>[7]</sup>、谷物储藏害虫

检测<sup>[8]</sup>、饮料识别<sup>[9]</sup>、乳制品检测<sup>[10]</sup>和罐头新鲜度检测<sup>[11]</sup>等食品领域得到了应用。

本研究采用电子鼻技术对同一品牌 4 种不同生产日期的坛紫菜进行辨别, 利用主成分分析 (PCA)、线性判别法 (LDA) 和负荷加载分析法 (Loadings) 对其进行分析和识别, 探讨各种样品之间的区别。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

4 种不同生产日期的某品牌坛紫菜样品, 购于聊城市超市, 生产日期见表 1。

表 1 某品牌坛紫菜的生产日期与试验编号

生产日期	2008-12-01	2009-04-11	2009-06-17	2009-08-19
试验编号	T1	T2	T3	T4

### 1.2 仪器设备

德国 Airsense 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。

### 1.3 检测方法

PEN3 型便携式电子鼻系统含有 10 个不同的传感器, 置于 1 个小的传感器舱中。将 250 mL 烧杯与系统联用, 5 g 样品置于烧杯中, 用保鲜膜密封, 然后用 1 个带扣的针头连接在特氟纶管上 (直径 3 mm) 直接插入烧杯中, 用第二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。本试验中电子鼻信号的采集时间定为 50 s 每试验 3 个重复。

### 1.4 数据处理

本试验采用的主要分析方法有 PCA 法、LDA 法和 Loadings 法。

## 2 结果与分析

### 2.1 电子鼻对紫菜气味的响应

测量 T1 坛紫菜的气味获得了电子鼻 10 个传感器的响应图 (图 1) 和雷达图 (图 2)。图 1 中, 每 1 条曲线代表 1 个传感器, 曲线上的点代表坛紫菜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, 相对电阻率升高, 然

收稿日期: 2009-11-12

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 4070605Q 4070604R 30700619); 国家科技支撑计划 (编号: 2006BAD01A 13 2008BAC49B04); 山东省青岛市科技计划 (编号: 09-2-5-8-hy); 山东省自然科学基金 (编号: 2009ZRA02075); 国家转基因专项 (编号: 2009ZX08009-019B); 国家“863”计划 (编号: 2006AA 10Z414)。

作者简介: 陈利梅 (1977-), 女, 河北唐山人, 硕士, 讲师, 研究方向为天然产物提取。

通信作者: 叶乃好, 博士, 主要从事海洋生物物质资源的综合利用研究。

E-mail: yenh@ysfri.ac.cn

后再趋于平缓。由图 1和图 2还可知,电子鼻对坛紫菜的气味有明显的响应,每 1个响应值各不相同,而且 2号传感器比其他传感器有更高的相对响应值(电阻率值)。这表明利用 PEN 3电子鼻系统区分坛紫菜是可行的。

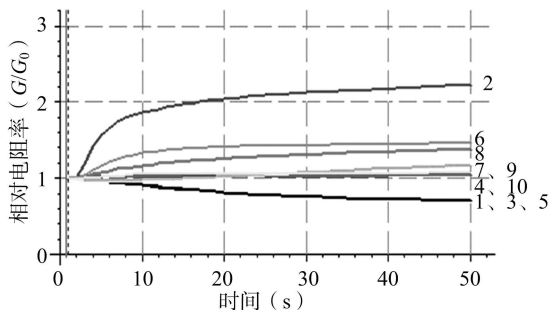


图1 电子鼻检测坛紫菜的信号图(数字表示传感器号)

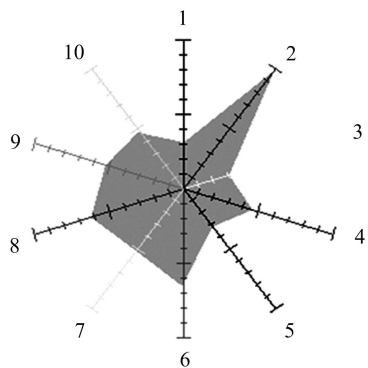


图2 电子鼻检测坛紫菜的雷达图(数字表示传感器号)

### 2.2 PCA 法分析坛紫菜的电子鼻响应值

从图 3看出,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 4组坛紫菜。

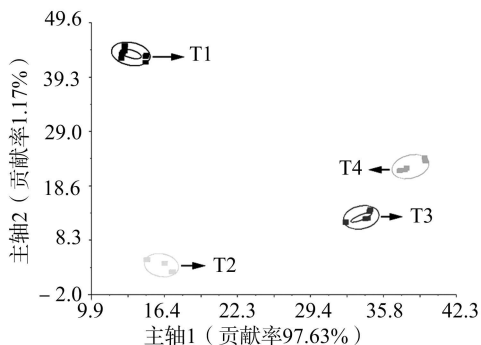


图3 坛紫菜与电子鼻响应信号关系的PCA分析

### 2.3 用 LDA 方法分析坛紫菜电子鼻响应值

从图 4的分析可以看出,2个判别式的总贡献率为 98.13%,判别式 LD1和判别式 LD2的贡献率分别为 92.73%和 5.40%。用 LDA 法能够区分出 4组样品的差异,即电子鼻能够完全区分 4种紫菜的气味。

### 2.4 Loadings 分析

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号传感器对第一主成分贡献率最大,6号传感器对第二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,6号

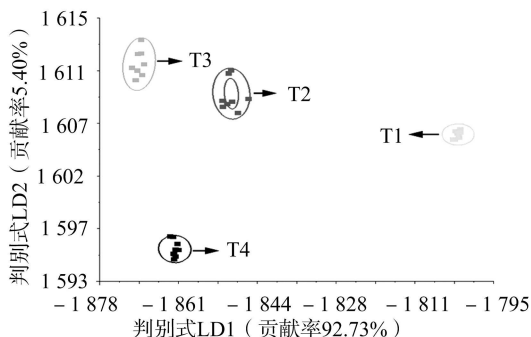


图4 坛紫菜与电子鼻响应信号关系的LDA分析

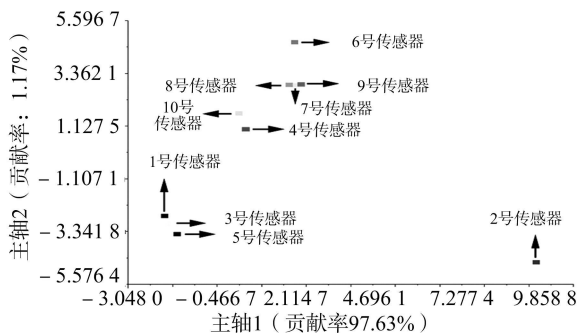


图5 坛紫菜的Loading与分析

传感器对甲烷类物质最为灵敏。PEN3电子鼻 10个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。

### 2.5 电子鼻对未知样品的判别

取不同生产日期的 3份坛紫菜样品,进行电子鼻系统测定。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 DEA 进行综合分析,发现电子鼻可以判定未知样品的生产日期。

### 3 小结

本研究采用电子鼻技术对不同生产日期的坛紫菜进行识别,并对所获得数据进行了主成分分析、线性判别法分析,发现电子鼻可以区分所选的不同生产日期的坛紫菜。研究还发现,随着货架期的延长,坛紫菜的气味发生变化,电子鼻能够识别这种变化,将所选的生产日期不同的 4种坛紫菜区分开来。坛紫菜的 Loadings 分析表明,2号传感器对第一主成分贡献率最大,6号传感器对第二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。本研究为更好地利用电子鼻技术来判别坛紫菜新鲜度提供了重要的依据。但是,要真正将电子鼻应用于紫菜加工工业上还需要对传感器进行优化,并对其模式识别技术作进一步研究。

### 参考文献:

[1]胡天明.紫菜产品品质及安全质量分析研究[D].南京:南京师范大学,2008

(下转第 437页)

株。该菌株在普通培养基上稍隆起,呈轻微的白色,表面光滑湿润。镜检为短链状球菌,生理生化特征参见表 1。根据该菌的形态及生理生化特征,由《常见细菌系统鉴定手册》(第一版)鉴定为牛链球菌(*S. bovis*)<sup>[10]</sup>。

表 1 实验菌株与牛链球菌生理生化特征比较

生理生化特征	实验菌株	牛链球菌( <i>S. bovis</i> )
革兰氏染色	+	+
液体培养溶血	链状	链状
厌氧生长	+	+
水解精氨酸	—	—
水解七叶灵	+	+
乳糖产生	+	+
山梨醇产生	+	+

## 2.2 摇瓶发酵试验

经摇瓶发酵试验分别发酵 6、12、18、24、30 h 后,透明质酸含量分别为 1.0、1.6、2.0、2.6、2.4 g/L(图 1)。从图 1 可以看出,随着发酵培养时间延长,发酵液中透明质酸含量逐渐升高;24 h 以后,发酵液中的透明质酸含量逐渐下降,可能是菌株产生了透明质酸酶,分解了透明质酸。最大发酵产率为 2.6 g/L 左右。

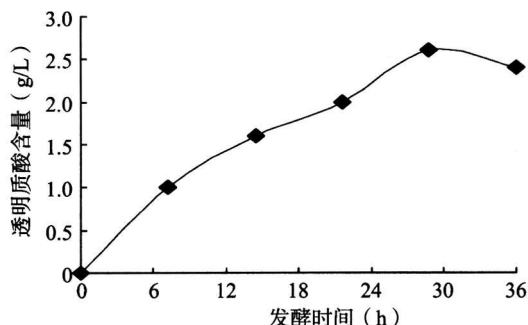


图 1 透明质酸含量随发酵时间不同的变化曲线

## 3 结论

利用微生物发酵法生产制备透明质酸具有周期短、产量高、来源广等优点,但是普通的工业菌株会产生溶血素等有害成分,这给工业分离带来了很大困难。因此筛选具有低溶血

性或无溶血性的工业菌株具有重大工业价值。

自然界中的透明质酸产生菌一般都会产生溶血素,牛链球菌虽然溶血活性较低,但是在发酵过程中同样会积累溶血素。因而只能通过诱变、基因工程等方法选育无溶血性的菌株。基因工程方法不但操作繁琐,而且对技术、仪器要求严格,因而不易进行。紫外诱变虽然准确性较差,但是成本较低,操作相对简单,而且通过提高诱变密度可以快捷地得到目的菌株。本次试验从牛鼻黏膜中经过分离、NTG-LiCl复合诱变获得一株不产溶血素的透明质酸产生菌,经鉴定为牛链球菌。在温度为 37℃、pH 值为 7 的条件下发酵 24 h 该菌透明质酸最大产率为 2.6 g/L。该菌具有较高的透明质酸产率而且不产生溶血素,具有工业发酵生产的应用潜力。

## 参考文献:

- [1] 顾其胜, 严 凯. 透明质酸与临床医学 [M]. 上海: 第二军医大学出版社, 2003: 1-2
- [2] 付 莉, 刘宏生. 一株产生透明质酸的菌株的筛选 [J]. 辽宁大学学报: 自然科学版, 2006, 33(3): 45-48
- [3] 顾其胜, 严 凯. 透明质酸与临床医学 [M]. 上海: 第二军医大学出版社, 2003: 285-286
- [4] Kendall F, Ekhe IM, K Dawson M H. A serologically inactive polysaccharide elaborated by mucoid strain of group a hemolytic streptococcus [J]. J Biol Chem, 1937, 118(1): 61-69
- [5] 高海军, 陈 坚, 管轶众, 等. 兽疫链球菌摇瓶发酵法生产透明质酸 [J]. 无锡轻工业大学学报, 1999, 18(3): 17-22
- [6] 吴小刚, 胡家俊, 薛海燕. 透明质酸高产菌种选育及发酵条件优化 [J]. China Brewing, 2006, 162(9): 56-59
- [7] 付 莉, 刘宏生. 一株产生透明质酸的菌株的筛选 [J]. 辽宁大学学报: 自然科学版, 2006, 33(3): 45-48
- [8] 田毅红, 蔡海波, 陆仕灿, 等. 高分子量透明质酸的发酵研究 [J]. 中国医药工业杂志, 2004, 35(5): 269-271
- [9] 周荣清, 郭祀远, 李 琳, 等. 发酵液中 HA 含量分析方法的研究 [J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2001, 29(11): 55-58
- [10] 东秀珠, 蔡妙英. 常见细菌系统鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 259-266

(上接第 386 页)

- [2] 杜 锋, 雷 鸣. 电子鼻及其在食品工业中的应用 [J]. 食品科学, 2003, 24(5): 161-163.
- [3] Oshita S, Shinaka K, Hanata T, et al. Discrimination of odors emanating from 'La France' pear by semi-conducting polymer sensors [J]. Comput Electron Agric, 2000, 26: 209-216
- [4] Mahdi G-V, M ohtasebi S S, Siadat M, et al. Meat quality assessment by electronic nose (Machine Olfaction Technology) [J]. Sensors, 2009, 9: 6058-6083
- [5] Chmielewski J, Sikorska E, Gorecki T, et al. Evaluation of the beer aging using an electronic nose [J]. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 2007, 57: 91-93.
- [6] Dutta R, Kashwan K R, Bhuyan M, et al. Electronic nose based tea quality standardization [J]. Neural Networks, 2003, 16(5/6): 847-853

- [7] 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
- [8] 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.
- [9] Famworth 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
- [10] Brudawski 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
- [11] 陈利梅, 李德茂, 马淑凤. 不同生产日期山楂罐头的电子鼻检测研究 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(9): 4792-4793, 4822.