

# 电子鼻在掺假牛肉馅识别中的应用

周秀丽<sup>1</sup>, 刘全<sup>2</sup>, 查恩辉<sup>1,\*</sup>

(1. 锦州医科大学研究生学院, 辽宁锦州 121001;

2. 辽宁省动物卫生监督预警中心, 辽宁沈阳 110001)

**摘要:**为了探索电子鼻对牛肉类掺假识别的可行性,利用电子鼻对牛胸肉、猪前槽肉、鸡胸肉和鸡皮样品进行了检测分析。通过对所获得的数据进行主成分分析(principal component analysis, PCA)、线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA),结果表明:电子鼻能够较好的识别牛胸肉馅料中掺入不同比例的猪前槽肉、鸡胸肉和鸡皮,且LDA方法的效果明显优于PCA方法。

**关键词:**牛肉,掺假,电子鼻

## The application of electronic nose in adulterated minced beef identification

ZHOU Xiu-li<sup>1</sup>, LI Quan<sup>2</sup>, ZHA En-hui<sup>1,\*</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Jinzhou Medical University, Jinzhou 121001, China;

2. Animal Health Monitoring and Early Warning Center of Liaoning Province, Shenyang 110001, China)

**Abstract:** In order to detect the feasibility of beef adulteration with electronic nose, the beef, pork, chicken and chicken skin sample were detected by electronic nose. Principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) were employed according to the data obtained. The results indicated that electronic nose could well discriminate the beef with different ratio adulteration of pork, chicken breast and chicken skin, moreover, the recognition effect of LDA was better than PCA.

**Key words:** beef; adulteration; electronic nose

中图分类号: TS251

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2017)04-0073-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2017.04.005

目前,电子鼻在掺假检测领域涉及的种类很多,如蜂蜜、果蔬、水产、肉类等。而应用电子鼻对肉类掺假的研究已较普遍,如李芳<sup>[1]</sup>等对禽肉掺假的模型建立;贾洪峰<sup>[2]</sup>等应用电子鼻对耗牛肉和牛肉中掺入猪肉的识别;田晓静<sup>[3]</sup>等研究了基于电子鼻和电子舌的羊肉品质检测,但是对于肉馅的掺假至今鲜有报道。然而,随着即食产品及半即食产品的产生,各种肉馅越来越受人们的欢迎。牛肉中蛋白质含量高,脂肪含量低,且味道鲜美,在人类生活中扮演着重要角色<sup>[4-5]</sup>。一些不法商贩面对暴利诱惑,牛肉馅掺假现象也日益猖獗,严重影响了其市场的流通和消费者的利益。因此对牛肉馅掺假的监测刻不容缓<sup>[6-10]</sup>。

目前常用的肉类及其制品快速检测的方法有:感官评定、气相色谱、高效液相色谱、核磁共振、DNA探针杂交、PCR检测等。虽然传统的肉类品质评定及掺假检测的方法已经较为成熟,但也存在一定的弊端,如易受外界环境影响、费时费力、样品预处理复杂、检测准确性差等多种问题。而电子鼻具有评

价方法客观、检测快速、操作简单、重现性好等优点,因此,电子鼻广泛应用于肉类品质评价及掺假检测等领域<sup>[11-14]</sup>。

本实验研究了电子鼻对牛肉馅中掺入猪前槽肉、鸡胸肉和鸡皮的掺假检测,并运用主成分分析(PCA)方法和线性判别分析(LDA)方法对数据进行处理分析,旨在建立一种科学、快速便捷且实用性强的牛肉馅掺假识别的电子鼻分析方法,具有一定的实际应用意义。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

牛胸肉、猪前槽肉、鸡胸肉(均为冷鲜肉,4℃)均购于锦州市大商新玛特超市;鲜鸡皮购于锦州市马家街道批发市场,于4℃冰箱中密封保存,待检。

PEN3型便携式电子鼻(传感器阵列由10个金属氧化物传感器组成)德国Airsense公司;BCD-

表1 牛胸肉中掺入猪前槽肉、鸡胸肉及鸡皮比例表

Table 1 The ratio chart of sample adulteration

掺入肉类别	掺入比例 (%)											
猪前槽肉	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
鸡胸肉	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
鸡皮	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	

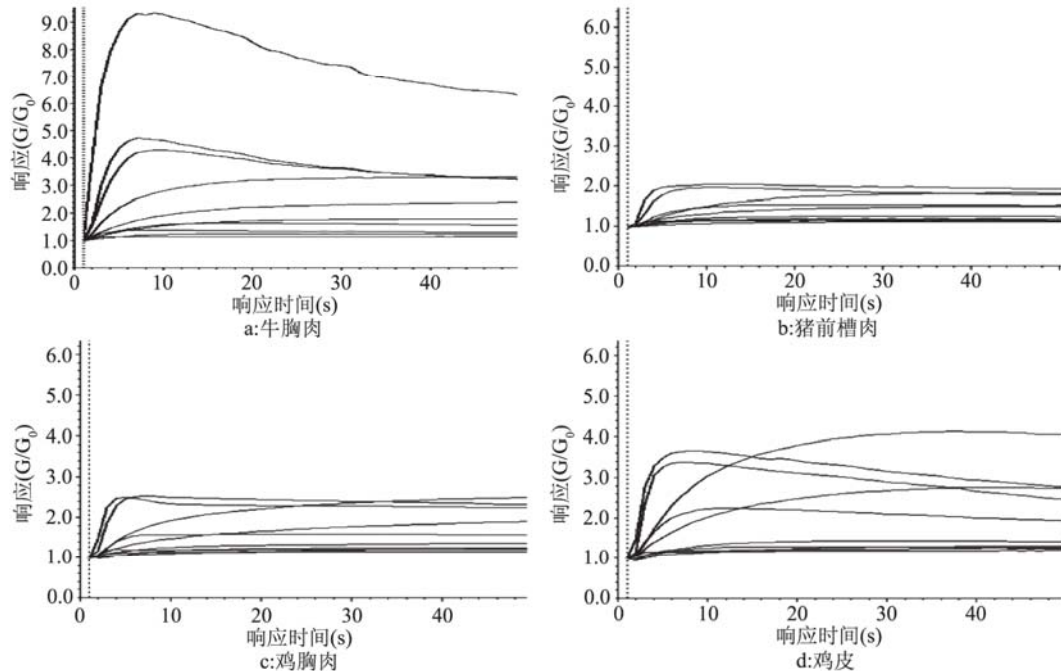


图1 电子鼻对4种肉类样品的响应曲线

Fig.1 Response curves of electronic nose to 4 kinds of meat samples

258WLDPN 冰箱 海尔集团有限公司; 电子天平 SHIMADZU, AUW220D, 最小精确度 0.1 mg 日本岛津公司; 小型电动绞肉机, 振荡器 镇江新区金旺食品机械有限公司。

## 1.2 实验方法

1.2.1 掺假样品的制备 依次将牛胸肉、猪前槽肉、鸡胸肉、鸡皮 4 种样品利用绞肉机制成 8~10 mm 的肉糜, 分别在牛胸肉糜中混合不同比例的猪前槽肉糜、鸡胸肉糜和鸡皮糜, 用搅拌器搅拌均匀后分别装入 250 mL 的锥形瓶中, 于室温 (约 25 °C) 密闭保存 30 min 待检。实验设计见表 1。

1.2.2 电子鼻测定条件 经预实验确定的电子鼻参数为: 样品进样速率 300 mL/min, 载气速率 300 mL/min, 清洗时间 40 s, 传感器归零时间 5 s, 样品准备时间 5 s, 检测时间 50 s。完成 1 次检测后系统自动进行清零和标准化, 然后再进行第 2 次采样。

1.2.3 数据分析方法 通过电子鼻自带的 Winmuster 分析软件对采集到的数据进行处理分析, 主要采用主成分分析 (PCA) 和线性判别分析 (LDA) 这两种方法<sup>[15-16]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 电子鼻对 4 种肉类样品的特征响应

由图 1 可知, 牛胸肉、猪前槽肉、鸡胸肉和鸡皮气味的电子鼻响应在 45 s 时均可达到稳定, 并且在预实验中, 同样发现了掺假的牛胸肉稳定时间也在

45 s, 因此实验中将 45 s 作为分析的时间点。同时从图 1 还可以看出, 牛胸肉、猪前槽肉、鸡胸肉和鸡皮的响应曲线差异较大, 其中牛胸肉的响应值明显高于其他 3 种样品。因此, 掺入其他 3 种样品的牛胸肉可能会降低对电子鼻的响应强度, 从而使得其响应值与纯牛胸肉相比存在差异。

从图 2 可以看出, 电子鼻对肉类的挥发性成分有明显响应, 并且每一个传感器对 4 种肉类样品的响应也各不相同。其中, 牛胸肉和鸡胸肉中的 7 号传感器相对电阻率值高于其他传感器; 猪前槽肉的 2 号、6 号和 7 号传感器相对电阻率值较高; 鸡皮中的 6 号传感器电阻率值明显大于其他传感器。因此电子鼻测定的雷达图可以明显区分出这 4 种不同的肉类, 为电子鼻检测掺假牛肉提供了可能。

### 2.2 电子鼻对牛胸肉中掺入猪前槽肉的 PCA 和 LDA 分析

一般情况下, 总贡献率超过 70%~85% 的方法即可使用<sup>[17]</sup>, 电子鼻对牛胸肉中掺入猪前槽肉的 PCA 分析如图 3 所示。结果表明, 2 个主成分的贡献率达到 99.32% > 70%, 说明提取的信息能够反映原始数据的绝大部分信息, 且基本由第 1 主成分而决定。从图 3 还可以看出, 纯牛胸肉和掺入猪前槽肉的牛胸肉样品数据分布较远, 区分明显, 且电子鼻的响应距离随着掺入猪前槽肉比例的增大而增大, 只有在掺入 30% 和 40% 的猪前槽肉时略有重叠。由此可说

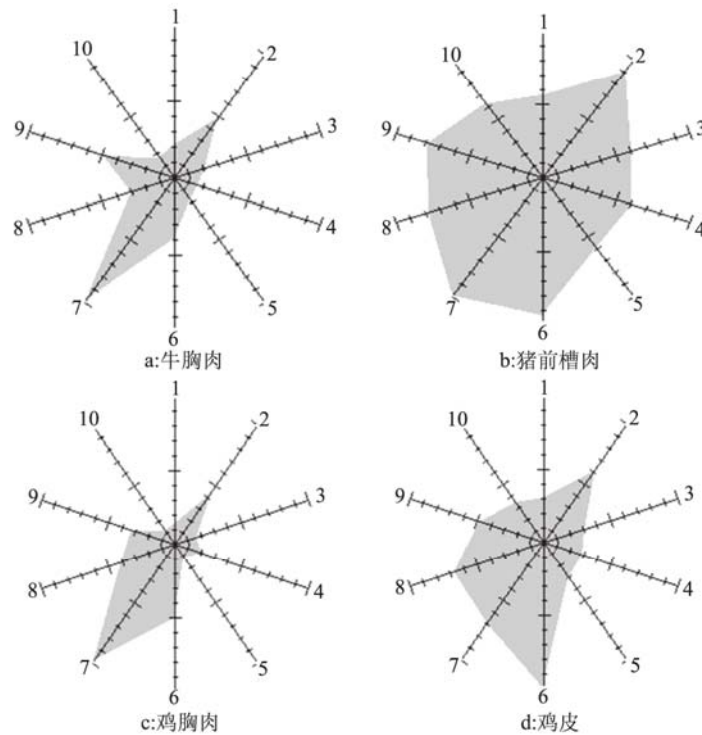


图2 电子鼻对4种样品的雷达图

Fig.2 Radar chart of 4 kinds of samples by electronic nose

明,PCA 方法基本能够区分出牛胸肉中掺入不同比例的猪前槽肉。

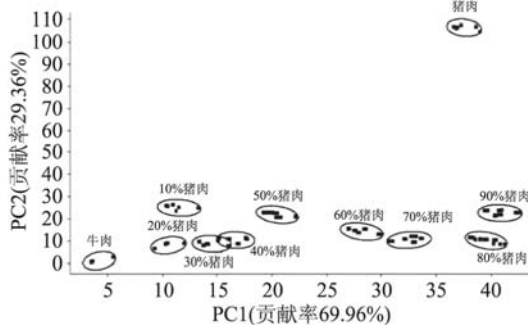


图3 牛胸肉中掺入猪前槽肉的PCA分析图

Fig.3 PCA analysis of beef mixed with pork

电子鼻对牛胸肉中掺入猪前槽肉的分析如图4所示。结果表明,2个主成分的贡献率达到87.82% > 70%,说明提取的信息能够反映原始数据的大部分信息,此方法可用。从图4还可以看出,纯牛胸肉和掺入猪前槽肉的牛胸肉样品数据点分布较远,区分明显,且牛胸肉中掺入猪前槽肉的含量不同,分布也不相同。相互之间没有重叠,都能明显的区分出来。由此可说明,LDA方法能够区分出牛胸肉中掺入不同比例的猪前槽肉。

综上所述,电子鼻能较好的识别掺入不同比例猪前槽肉的牛胸肉样品,但在PCA方法中出现少部分重叠现象,而LDA方法则能明显的区分出所有掺假样品。由此可见,LDA方法优于PCA方法。

### 2.3 电子鼻对牛胸肉中掺入鸡胸肉的PCA和LDA分析

电子鼻对牛胸肉中掺入鸡胸肉的PCA分析如图

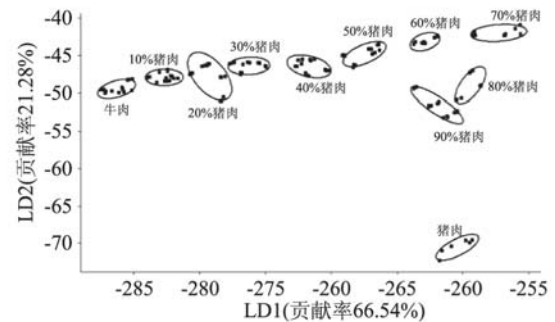


图4 牛胸肉中掺入猪前槽肉的LDA分析图

Fig.4 LDA analysis of beef mixed with pork

5所示。结果表明,2个主成分的贡献率达到99.04% > 70%,说明提取的信息能够反映原始数据的绝大部分信息,且基本由第1主成分而决定。从图5还可以看出,掺入鸡胸肉的比例在0~40%时,掺假牛胸肉样品数据点分布较为接近,各区域严重重叠。而在掺入量高于40%时,各区域部分没有重叠,区分明显。

电子鼻对牛胸肉中掺入鸡胸肉的LDA分析如图6所示。2个主成分的贡献率达90.49% > 70%,说明提取的信息能够反映原始数据的绝大部分信息。从图6还可以看出,纯牛胸肉和掺入鸡胸肉的牛胸肉样品数据点分布较远,区分明显,且牛胸肉中掺入鸡胸肉的含量不同,数据点分布也不相同相互之间没有重叠,而且呈现了一定的线性关系。由此可说明,LDA方法能够区分出掺入不同比例鸡胸肉的牛胸肉样品。

综上所述,在检测掺入不同比例的鸡胸肉的牛胸肉样品时,PCA方法中适合鸡胸肉掺入量在40%以上的牛胸肉样品,而LDA方法则能明显的区分出



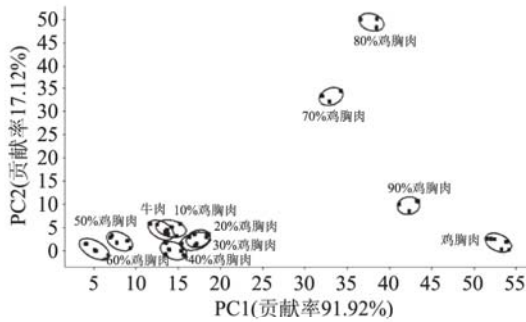


图5 牛胸肉中掺入鸡胸肉的 PCA 分析图

Fig.5 PCA analysis of beef mixed with chicken

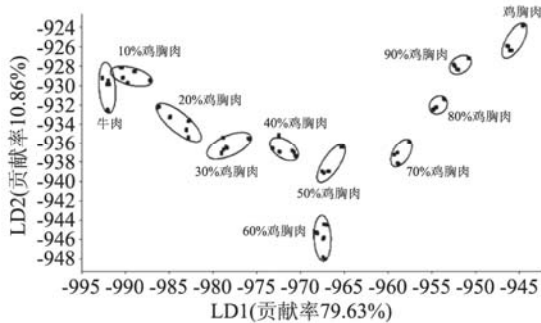


图6 牛胸肉中掺入鸡胸肉的 LDA 分析图

Fig.6 LDA analysis of beef mixed with chicken

所有掺入鸡胸肉的牛胸肉样品。由此可见 LDA 方法优于 PCA 方法。

#### 2.4 电子鼻对牛胸肉中掺入鸡皮的 PCA 和 LDA 分析

电子鼻对牛胸肉中掺入鸡皮的 PCA 分析如图 7 所示, 2 个主成分的贡献率达到 98.57% > 70%, 说明提取的信息能够反映原始数据的大部分信息, 且基本由第 1 主成分而决定。从图 7 还可以看出, 纯牛胸肉和掺假牛胸肉样品数据点分布较远, 区分明显, 且电子鼻的响应距离随着掺入鸡皮含量的增大而增大, 相互之间无明显重叠现象。由此可说明, PCA 方法基本能够区分出牛胸肉中掺入不同比例的鸡皮。

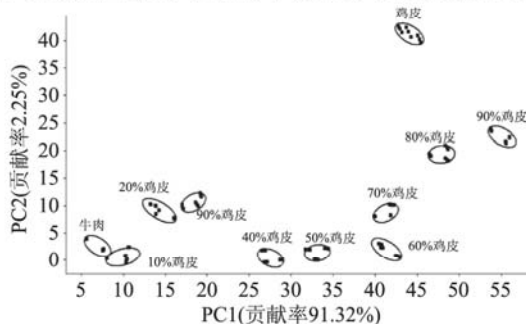


图7 牛胸肉中掺入鸡皮的 PCA 分析图

Fig.7 PCA analysis of beef mixed with horrida cutis

电子鼻对牛胸肉中掺入鸡皮的 LDA 分析如图 8 所示。由图 8 可知, 2 个主成分的贡献率达到 89.97% > 70%, 说明此方法可用。从图 8 还可以看出, 纯牛胸肉和掺入鸡皮的牛胸肉样品数据点分布较远, 区分明显, 且牛胸肉中掺入鸡皮的比例不同, 数据点的分布也不相同, 相互之间没有重叠, 能够将

所有样品区分出来。由此可见, LDA 方法能够区分出掺入不同比例的鸡皮的牛胸肉样品。

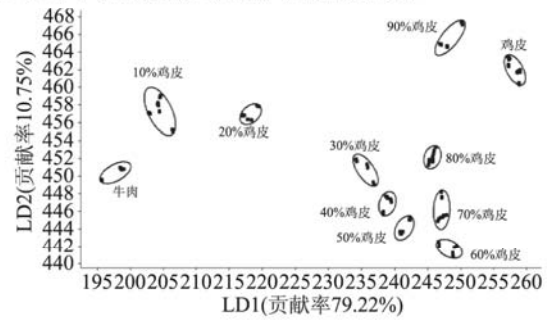


图8 牛胸肉中掺入鸡皮的 LDA 分析图

Fig.8 LDA analysis of beef mixed with horrida cutis

综上所述, LDA 方法和 PCA 方法均能较好的识别出掺入不同比例鸡皮的牛胸肉样品, 但从数据点的分布距离的差异性来看 LDA 方法略优于 PCA 方法。

### 3 结论

从电子鼻传感器的响应行为来看, 牛胸肉的传感器信号强度最大, 而且明显高于其他 3 种肉类样品; 鸡皮的传感器信号强度次之; 鸡胸肉的传感器信号略高于猪前槽肉。由此可以认为, 牛胸肉、猪前槽肉、鸡胸肉和鸡皮在电子鼻传感器的响应行为可以作为其特征指纹, 用于识别这 4 种不同的肉类样品。

电子鼻能够有效的区分出掺入不同比例的猪前槽肉、鸡胸肉和鸡皮的牛胸肉样品。当掺入猪前槽肉、鸡胸肉、鸡皮的比例从 0 增加到 100% 时, LDA 图中的数据分布呈现出线性规律, 但 PCA 图只有在掺入鸡皮的牛胸肉样品中呈现规律性的变化, 在掺入不同比例的猪前槽肉、鸡胸肉的牛胸肉样品中数据分布均有不同程度的重叠。

#### 参考文献

- [1] 李芳, 孙静, 黄沁怡, 等. 禽肉风味指纹和识别模型的建立 [J]. 中国食品学报, 2014, 14 (2): 255-260.
- [2] 贾洪峰, 卢一, 何江红, 等. 电子鼻在牦牛肉和牛肉猪肉识别中的应用 [J]. 农业工程学报, 2011, 27 (5): 358-363.
- [3] 田晓静. 基于电子鼻和电子舌的羊肉品质检测 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [4] 周英, 杜杰. 电子鼻工作原理及在肉品检测中的应用 [J]. 肉类工业, 2016 (4): 42-45.
- [5] Xiaojing Tian, Jun Wang, Shaoqing Cui. Analysis of pork adulteration in minced mutton using electronic nose of metal oxide sensors [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 119: 744-749.
- [6] 陈银基. 不同影响因素条件下牛肉脂肪酸组成变化研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2007.
- [7] 常志勇. 基于仿生电子鼻的肉品新鲜度多信息融合识别技术 [D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [8] 王亚雷, 贾文坤, 潘立刚, 等. 电子鼻技术在肉类品质应用中快速分析初探 [J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7 (2): 419-424.
- [9] 徐聪聪, 董凯, 黄昆仑, 等. 猪肉、牛肉和绵羊肉掺伪 PCR 的检测技术 [J]. 农业生物技术学报, 2013, 21 (12): 1504-1508.

(下转第 80 页)

对标准不确定度为:

$$U_{rel}(4) = \frac{0.544}{113.9 \times \sqrt{6}} = 1.95 \times 10^{-3}$$

## 2.5 仪器引入的不确定度

根据紫外-可见分光光度计的检定证书给出的测量结果准确度,吸光度在 0~0.5,其测光准确度为  $\pm 0.002$ 。按矩形分布考虑<sup>[12]</sup>,则其标准不确定度为:

$$U_1(\text{UV}) = 0.002/\sqrt{3} = 0.00115$$

分光光度计测定吸光度重现性引入的不确定度:对 6 份样品溶液进行吸光度测定,每份测定 3 次,得到 18 个吸光度数据,测得含量平均值为 0.2278 mg,各次实验的标准偏差为 0.0019,则吸光度测量重现性引起的标准不确定度  $U_2(\text{UV}) = 0.0019$ 。仪器引入的相对标准不确定度为:

$$U_{rel}(5) = \sqrt{0.00115^2 + 0.0019^2} = 2.22 \times 10^{-3}$$

## 2.6 合成标准不确定度

将以上各分量不确定度结果统计见表 4。

表 4 测量不确定度分量表  
Table 4 List of uncertainty components

不确定度分量	不确定度来源	相对标准不确定度
$U_{rel}(1)$	标准溶液配制	$8.76 \times 10^{-3}$
$U_{rel}(2)$	样品处理	$5.79 \times 10^{-3}$
$U_{rel}(3)$	标准曲线拟合	$3.30 \times 10^{-2}$
$U_{rel}(4)$	样品重复性测量	$1.95 \times 10^{-3}$
$U_{rel}(5)$	仪器	$2.22 \times 10^{-3}$

由表 4 可得,相对合成标准不确定度为:

$$\frac{U_{rel}(w)}{C_X} = [U_{rel}(1)^2 + U_{rel}(2)^2 + U_{rel}(3)^2 + U_{rel}(4)^2 + U_{rel}(5)^2]^{1/2} = 3.48 \times 10^{-2}$$

实验测得某一龟苓膏样品中总黄酮的平均含量为 99.75 mg/kg,则测量结果的合成标准不确定度为:  
 $U_{rel}(w) = 99.75 \times 3.48 \times 10^{-2} = 3.47(\text{mg/kg})$

## 2.7 扩展不确定度

在 95% 的置信区间下,扩展不确定度包含因子  $k = 2$ ,则将合成标准不确定度乘以包含因子即得测量结果的扩展不确定度为: $U(w) = 2 \times 3.47 \text{ mg/kg} = 6.94 \text{ mg/kg}$ 。该龟苓膏样品中总黄酮含量可表示为  $(99.75 \pm 6.94) \text{ mg/kg}$ ,  $k = 2$ 。

## 3 结论

龟苓膏中总黄酮含量的测量不确定度由标准溶液配制、样品处理、标准曲线拟合、样品重复测定及

仪器五部分组成。标准曲线拟合和标准溶液配制是不确定的主要来源,标准曲线拟合在不确定度合成中贡献最大,而样品处理、样品重复测定、仪器对测定结果影响较小。在实际检测过程中应严格控制外标法定量,加强对标准曲线的拟合过程控制,加强标准操作训练,减少人为因素对标准溶液配制和标准曲线校准过程的影响,在绘制标准曲线时,增加实验点可降低分析结果的测量不确定度。

## 参考文献

- [1] 彭翠芳,莫桂坚,谭洁霞,等.龟苓膏中绿原酸的测定方法、稳定性研究[J].中国新技术新产品,2011(22):12-13.
- [2] 梁宏展.龟苓膏的基础研究[J].大家健康,2013,7(2):40.
- [3] 田永利,许志宇,葛林,等.总黄酮类化合物含量测定方法和药理作用研究进展[J].河北医药,2010,32(15):2094-2096.
- [4] 谭秦丽,刘冬,李玉宝,等.总黄酮化合物药理研究进展[J].安徽中医学院学报,2009,28(3):62-64.
- [5] 佟永薇.黄酮类化合物提取方法的研究及展望[J].食品研究与开发,2008,29(7):188-190.
- [6] 董建勇.天然药物化学[M].杭州:浙江大学出版社,2013:159.
- [7] 张瑞霞,谢敏.凉粉草中总黄酮的提取工艺研究[J].北方药学,2012,9(8):37-38.
- [8] 刘俊,黄少伟,张越非,等.微波辅助提取土茯苓总黄酮[J].中药材,2007,30(12):1591-1595.
- [9] 邹文静,刘程程,方天艳,等.5种黔产药食两用植物总黄酮、多酚及多糖的含量测定[J].安徽农业科学,2014,42(7):1929-1930,1999.
- [10] 周伟,邵荣,吴俊,等.蒲公英黄酮的超声辅助提取工艺研究[J].安徽农业科学,2012,40(5):2696-2698.
- [11] 关炳峰,王永,郭良起,等.响应面法优化金银花中黄酮类物质提取条件[J].食品工业科技,2014,35(11):243-246,251.
- [12] 中国合格评定国家认可委员会.CNAS-GL06:2006 化学分析中不确定度的评估指南[S].北京:中国计量出版社,2006.
- [13] 中国合格评定国家认可委员会.JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].北京:中国计量出版社,2012.
- [14] 广西壮族自治区质量技术监督局.DB45/T 580-2009 龟苓膏质量安全要求[S].南宁:广西壮族自治区质量技术监督局,2009.
- [15] 国家质量监督检验检疫总局.JJG196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].北京:中国计量出版社,2007.
- [14] Vincenzo Lippolis, Massimo Ferrara, Salvatore Cervellieri, et al. Rapid prediction of ochratoxin A - producing strains of Penicillium-dry-cured meat by MOS-based electronic nose[J]. International Journal of Food Microbiology, 2016, 218:71-77.
- [15] 田晓静,王俊,崔绍庆.电子鼻快速检测区分羊肉中的掺杂鸡肉[J].现代食品科技,2013,29(12):2997-3001.
- [16] 潘磊庆,唐琳,詹歌.电子鼻对芝麻油掺假的检测[J].食品科学,2011,31(20):318-321.
- [17] 田怀香,孙宗宇.电子鼻在金华火腿香精识别中的应用[J].中国调味品,2008(11):61-64.

(上接第 76 页)

[10] Nurjuliana M, Cheman YB, Mathashim D, et al. Rapid identification of pork for halal authentication using the electronic nose and gas chromatography mass spectrometer with headspace analyzer[J]. Meat Sci, 2011, 88(4):638-644.

[11] 贾洪峰,卢一,何江红,等.肉类电子鼻识别模型的建立[J].食品与机械,2011,27(3):96-98.

[12] 田晓静,刘丽霞,王俊.电子鼻技术在肉与肉制品检测中的应用进展[J].食品工业科技,2013,34(7):397-400.

[13] 范丽丽.实时荧光 PCR 检测食品肉类种源方法研究[D].苏州:苏州大学,2013.