

基于电子鼻分析的碳酸饮料识别判定技术研究

张井¹, 张维一¹, 李燕¹, 徐静¹, 苏来金¹, 陈怡¹, 谢拾冰^{1*}, 薛长湖², 苏凤贤¹

1(温州市农业科学研究院, 农业部农产品质量安全风险评估实验站, 浙江 温州, 325006)

2(中国海洋大学, 食品科学与工程学院, 山东 青岛, 266003)

摘要 探讨电子鼻识别判定各种常见碳酸饮料的可行性, 研究建立新的鉴伪和品控技术。以碳酸饮料为研究对象, 利用电子鼻进行分析检测, 结合 WinMuster 软件对数据进行分析。结果显示: 电子鼻传感器有较好响应信号, PCA 和 LDA 分析均能够较好区分 10 种碳酸饮料。说明电子鼻可作为碳酸饮料识别判定手段用于政府监管和企业内部品控。

关键词 电子鼻; 碳酸饮料; 鉴伪; 气味指纹图谱

碳酸饮料是指在一定条件下充入 CO₂ 的饮料, 具有补充水分、维持体内电解质平衡、防痴呆、提供能量等功能^[1]。碳酸饮料由于含有碳酸、柠檬酸、食用香精、咖啡因等成分, 具有较为独特的风味, 是国内外市场畅销饮品之一。近年来, 国内出现了多起假冒品牌碳酸饮料事件, 因缺乏有效的鉴伪手段, 给企业“打假”和政府部门主动监管带来了困扰。

电子鼻技术作为一种新型分析手段, 能够得到被测样品中挥发性成分的整体信息, 被称为“指纹”数据, 其图谱又被称为气味指纹图谱^[2]。目前国内外对电子鼻的应用研究已广泛涉及茶叶^[3]、乳品^[4]、肉类^[5]、蔬菜^[6]、水果^[7]等食品, 但在碳酸饮料的识别判定及标准指纹图谱库建立等方面则未见报道。本文探讨了电子鼻对品牌碳酸饮料识别判定的可行性, 在此基础上初步建立了 10 种常见碳酸饮料的标准指纹图谱。研究结果提示, 电子鼻是碳酸饮料识别判定的有效技术手段, 在政府监管和企业内部品控方面有广阔的应用前景。

1 材料与方 法

1.1 材料

常见碳酸饮料: 可口可乐、可口可乐零度、雪碧激柠、雪碧、激浪、美年达、健力宝、百事可乐、芬达、惠宜

第一作者: 硕士, 助理研究员(谢拾冰为通讯作者, E-mail: 461418379@qq.com)。

基金项目: 浙江省科技厅公益性项目(2016C37021、2017C32098、2017C37087); 浙江省教育厅项目(FG2014198); 温州市科技局公益性项目(N20140042、N20140043); 温州科技职业学院项目(kjxyke1405、2016009)

收稿日期: 2016-11-30, 改回日期: 2016-12-14

糖盐汽水、七喜均为市售, 购于温州好又多超市, 均在保质期以内。

1.2 仪器设备

德国 AIRSENSE 公司产 PEN3 型便携式电子鼻, 含有 10 个金属氧化物传感器(见表 1), 具有自动校准、自动调整及自动富集的功能。

电子鼻参数设置如下: 预进样时间 5 s, 自动归零时间 5 s, 采样分析时间 60 s, 清洗时间 120 s, 进样流量 0.3 L/min, 采用顶空吸气法, 在室温下对样品进行检测, 每个样品做 3 个平行^[8]。

表 1 传感器及其对应的香气类型

Table 1 Sensor and corresponding aroma types

序号	传感器	敏感香气类别
1	W1C	芳香成分(苯类)
2	W5S	氮氧化物
3	W3C	芳香成分(胺类)
4	W6S	氢化物
5	W5C	烷烃芳香成分(短链烷烃)
6	W1S	甲烷(甲基类)
7	W1W	硫化物(无机硫化物)
8	W2S	乙醇(醇类)
9	W2W	硫化物(有机硫化物)
10	W3S	长链烷烃

1.3 数据处理

运用电子鼻自带的 WinMuster 软件对数据进行处理分析, 主要方法有: 负荷加载分析(loading)、主成分分析(PCA)、线性判别法(LDA)、欧氏距离分析(euclidean distance)、相关性分析(correlation)、马氏距离分析(mahalanobis distance)和判别函数法(DFA)等。

2 结果与分析

2.1 电子鼻对碳酸饮料的信号响应

电子鼻的传感器信号响应曲线如图1所示,其中每条曲线对应一个传感器,曲线上的每个点则代表碳酸饮料中挥发性气体成分进入传感器时,传感器相对电阻率(G/G_0 或 G_0/G ,其中: G 为被测气体的响应值; G_0 为空气的响应值)。随时间的变化情况^[9]。一般来说,响应气体浓度越大, G/G_0 的值越偏离1,如果气体浓度低于检测限,则 G/G_0 接近甚至等于1^[10]。在进样初期(0~10 s),由于各传感器未完全识别碳酸饮料的挥发性气体成分,使得相对电阻率较低,但随着挥发性气体成分在传感器表面不断集聚,相对电阻率逐渐增加而后趋于平缓,50 s以后达到相对稳定的状态,因此,后续数据分析选择50~52 s。由图1还可知,10种传感器对碳酸饮料中挥发性气体成分的响应程度不同,其中7#传感器响应度最高,其次是6#和9#传感器。

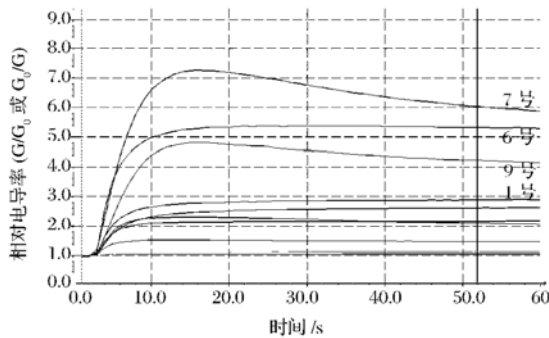


图1 电子鼻传感器对碳酸饮料的响应曲线

Fig. 1 The response curves of ten sensors to carbonated beverages

2.2 Loadings 法分析不同碳酸饮料的电子鼻响应值

图2为不同碳酸饮料 Loadings 负荷加载分析图,总贡献率为97.39%。

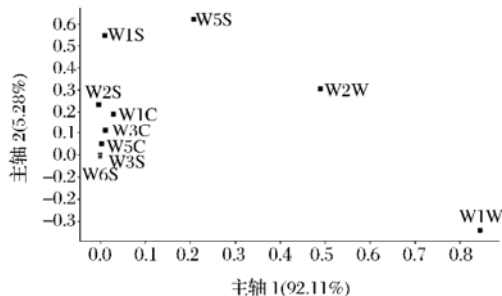


图2 不同碳酸饮料电子鼻响应值的 Loadings 分析

Fig. 2 Loadings analysis of response values of electronic nose to different carbonated beverages

如未采用传感器的响应值接近于零(即横坐标和纵坐标都接近于零),说明该传感器的识别作用可以忽略不计;如果某一传感器的响应值越偏离于零,则说明该传感器对碳酸饮料中挥发性气体成分具有较强的识别能力。由图2可知,W6S和W3S两个传感器对第一主成分和第二主成分的贡献率几乎为零,说明这2种传感器几乎不能识别碳酸饮料的气味;W1W传感器对第一主成分的贡献率最大,W5S传感器对第二主成分的贡献率最大,W2W传感器对第一和第二主成分均具有较高的贡献率。通过表1可知,W1W传感器对无机硫化物灵敏,W2W传感器对有机硫化物灵敏,W5S传感器对氮氧化物灵敏,这表明10种碳酸饮料中第一主成分为无机硫化物、有机硫化物及氮氧化物,第一主成分所代表的气体大类即为碳酸饮料的特征气味成分。

2.3 PCA 方法分析不同碳酸饮料的电子鼻响应值

PCA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,从而在分析图上只显示最重要的2个综合指标,形成二维图^[11]。采用PCA方法对10种碳酸饮料电子鼻响应值的分析结果见图3。

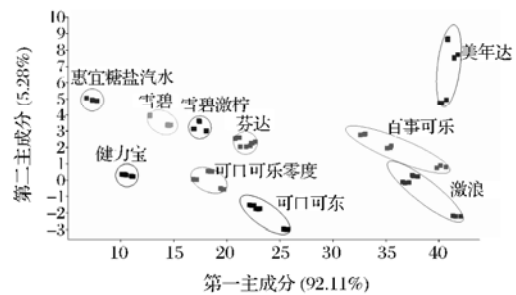


图3 不同碳酸饮料电子鼻响应值的PCA分析

Fig. 3 PCA analysis of response values of electronic nose to different carbonated beverages

从图3可知,主成分1(PC1)的方差贡献率为92.11%,主成分2(PC2)方差贡献率为5.28%,累计贡献率达到97.39%,说明这2个主成分包含原始数据的绝大部分信息,可以反映碳酸饮料挥发性气体成分的整体信息。不同品牌的碳酸饮料分属不同区域且界线清晰,这说明不同品牌的碳酸饮料样本之间的挥发性气体成分有差异,电子鼻能够有效识别这种差异。

2.4 LDA 方法分析不同碳酸饮料的电子鼻响应值

LDA法是将高维的模式样本投影到最佳鉴别矢量空间,以达到抽取分类信息和压缩特征空间维数的效果,投影后保证模式样本在新的子空间有最大的类

间距离和最小的类内距离^[12]。对于 LDA 分析,总贡献率超过 70%~85% 的方法即可使用^[13]。采用 LDA 法分析 10 种碳酸饮料电子鼻响应值的结果见图 4。

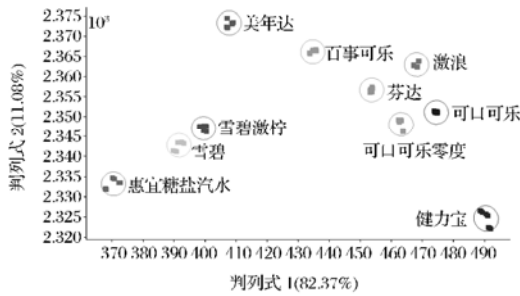


图 4 不同碳酸饮料电子鼻响应值的 LDA 分析
Fig. 4 LDA analysis of response values of electronic nose to different carbonated beverages

从图 4 可知,同一生产厂家的产品图谱较为接近,如同属于可口可乐公司旗下的可口可乐和可口可乐零度以及雪碧和雪碧激柠,而不同生产厂家旗下的产品图谱则相差较大,如可口可乐公司旗下的雪碧和百事可乐公司旗下的激浪,这可能由于不同生产厂家采用了不同生产工艺所致。由图 4 还可知,第一判别式的贡献率为 82.37%,第二判别式的贡献率为 11.08%,总贡献率为 93.45%。不同品牌的碳酸饮

料的分析数据点均分布于各自区域,相互间无重叠或交叉,样本间距离较大,说明运用 LDA 方法可以对 10 种碳酸饮料进行区分。然而使用 LDA 法建立起来的模型(即指纹图谱库)鉴别未知种类的碳酸饮料则还需要提供新样品来验证模型的准确性^[13]。

2.5 碳酸饮料“气味指纹图谱”模型验证及鉴别

为验证通过 LDA 分析建立的碳酸饮料“气味指纹图谱”模型的正确性,实验选取了可口可乐零度、激浪、美年达、芬达 4 种饮料当做未知样品进行电子鼻检测分析,结果满意,证明模型可靠。以图 5 为例,所用的未知样品为可口可乐零度,该待测样品可以通过已建立的指纹数据库模型,找到模型中可口可乐零度所在的气味区域,从而确定待测样品的种类。而图 9 为该模型对未知样品“七喜”的判别,结果表明“七喜”的气味指纹无法在该模型中找到数据归属点,因此无法判别“七喜”属于何种已知类别的碳酸饮料,这也从另一方面证明该模型的准确性。

由图 5~图 8 以及表 2 可知,通过欧氏距离、相关性分析、马氏距离和判别函数分析等方法均能很好地鉴别上述 4 种已知样品的碳酸饮料,其中 DFA 法判别的确定性都在 97% 以上,说明通过电子鼻能够将不同种类的碳酸饮料有效区分。

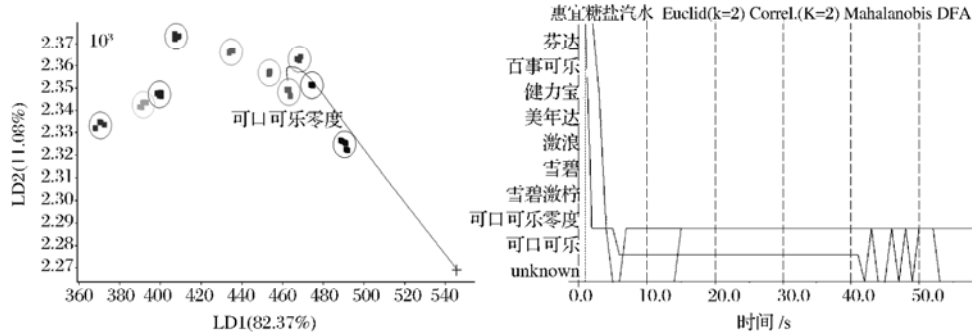


图 5 可口可乐零度的验证结果
Fig. 5 Validation results of Coca-Cola Zero

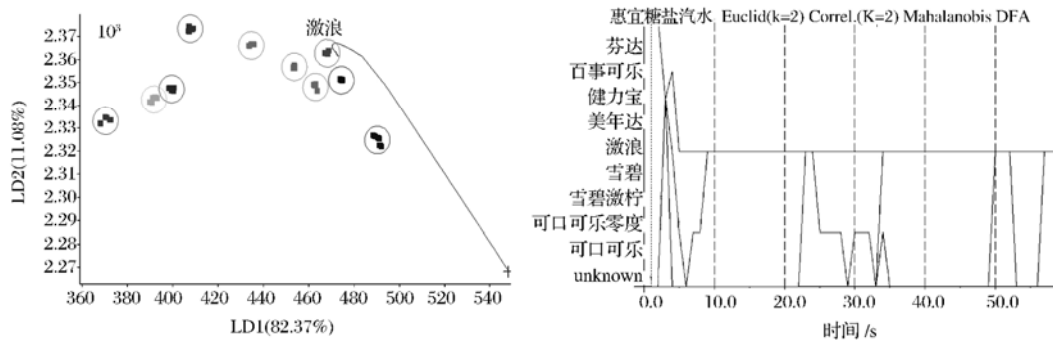


图 6 激浪的验证结果
Fig. 6 Validation results of Mountain Dew

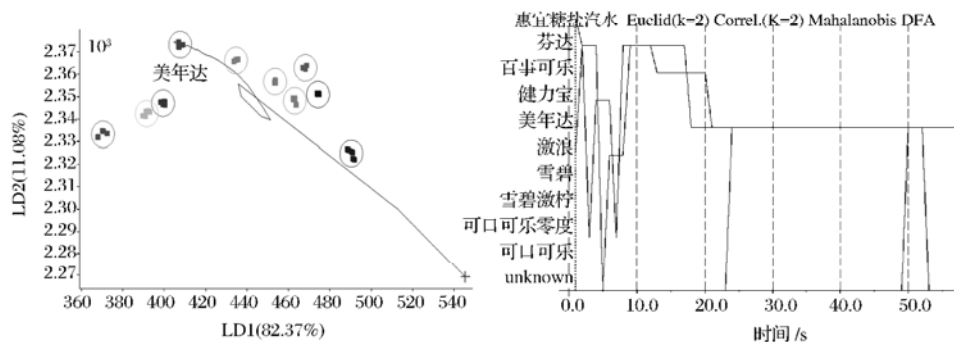


图7 美年达的验证结果

Fig.7 Validation results of Mirinda

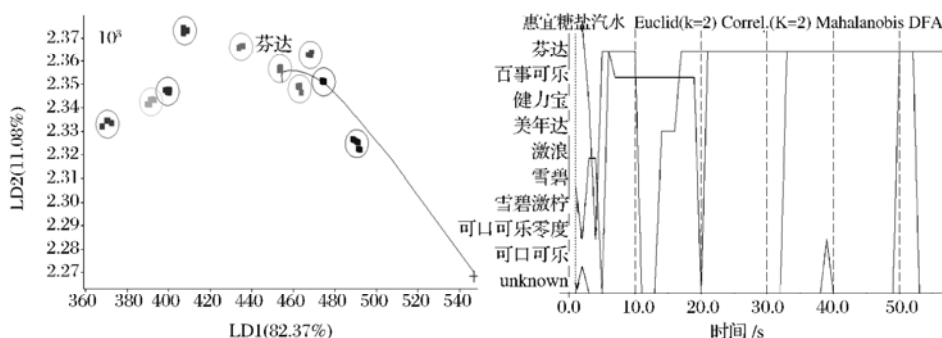


图8 芬达的验证结果

Fig.8 Validation results of Fanta

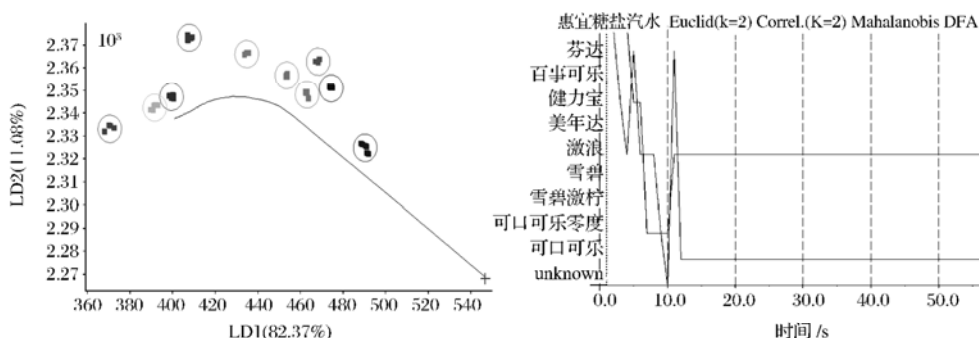


图9 七喜的验证结果

Fig.9 Validation results of 7-Up

表2 电子鼻对碳酸饮料的判定结果

Table 2 Identification of carbonated beverages by electronic nose

序号	样品种类	判定方法			
		欧氏距离	相关性	马氏距离	判别函数法
1	可口可乐零度	5例全部判定为可口可乐零度	5例全部判定为可口可乐零度	5例全部判定为可口可乐零度	5例全部判定为可口可乐零度, 确定性分别为100%、99.35%、100%、98.56%、99.43%
2	激浪	5例全部判定为激浪	5例全部判定为激浪	5例全部判定为激浪	5例全部判定为激浪, 确定性分别为99.48%、98.76%、97.69%、99.51%、98.64%
3	美年达	5例全部判定为美年达	5例全部判定为美年达	5例全部判定为美年达	5例全部判定为美年达, 确定性分别为99.49%、98.34%、97.19%、99.16%、97.34%
4	芬达	5例全部判定为芬达	5例全部判定为芬达	5例全部判定为芬达	5例全部判定为芬达, 确定性分别为99.16%、98.47%、99.49%、97.94%、99.76%
5	七喜	5例全部判定为可口可乐	5例全部判定为激浪	5例均无法识别	5例均无法识别

3 结论

根据电子鼻分析技术对可口可乐等 10 种碳酸饮料进行的识别判定研究可知, (1) 电子鼻传感器对碳酸饮料中的挥发性气体成分有较好的响应; (2) Loading 法分析表明硫化物及氮氧化物为碳酸饮料的特征气味成分; PCA 和 LDA 分析法均能够较好区分 10 种碳酸饮料; (3) 在 LDA 分析基础上建立的常见碳酸饮料标准指纹图谱模型准确可靠。综上所述, 电子鼻可有效识别判定常见 10 种碳酸饮料。待相关技术进一步完善后可在政府监管执法、生产企业内部品控等方面发挥更大的作用。

参 考 文 献

- [1] 经常喝碳酸饮料的好处有哪些 [EB/OL]. <http://mingjiu.3158.cn/info/20130503/n6783395556899.html>.
- [2] 辛松林, 杨妍. 电子鼻的原理、应用现状及前景 [J]. 四川烹饪高等专科学校学报, 2011 (1): 23 - 25.
- [3] RITABAN DUTTA. Tea quality prediction using a tin oxidebased electronic nose: an artificial intelligence approach [J]. *Sensors and Actuators*, 2000, 94: 228 - 237.
- [4] 贾宗艳, 任发政, 郑丽敏. 电子鼻技术在乳制品中的应用研究进展 [J]. 中国乳品工业, 2006, 34 (4): 35 - 38.
- [5] 柴春祥, 杜利农, 范建伟. 电子鼻检测猪肉新鲜度的研究 [J]. 食品科学, 2008, 29 (9): 444 - 447.
- [6] ANTIHUS HERNANDEZ GOMEZ, WANG Jun, HU Gui-xian. Monitoring storage shelf life of tomato using electronic nose technique [J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 85: 625 - 631.
- [7] MANUELA BAIETTO, ALPHUS D WILSON. Electronic nose application for fruit identification ripeness and quality grading [J]. *Sensors*, 2015, 15: 899 - 931.
- [8] 缪璐, 何善廉, 莫佳琳. 电子鼻技术在朗姆酒分类及原酒识别中的应用研究 [J]. 中国酿酒, 2015, 34 (8): 106 - 120.
- [9] 杨智, 王楠, 梁艳花. 电子鼻对红枣乳酸发酵饮料的品质分析 [J]. 西北农业学报, 2015, 24 (11): 149 - 156.
- [10] 潘磊庆唐琳詹歌. 电子鼻对芝麻油掺假的检测 [J]. 食品科学, 2010, 31 (20): 318 - 321.
- [11] 缪璐, 何善廉, 莫佳琳. 电子鼻技术在朗姆酒分类识别中的应用研究 [J]. 广西糖业, 2016 (8): 24 - 28.
- [12] 安莹, 孙桃. 基于电子鼻不同识别模式对不同品牌酱油的区分与识别 [J]. 中国调味品, 2016, 41 (2): 60 - 62.
- [13] 丁媛, 徐茂琴, 缪芳芳. 贝类气味指纹模型的建立 [J]. 核农学报, 2014, 28 (5): 861 - 868.

Research on the identification of carbonated beverages using electronic nose analysis

ZHANG Jing¹, ZHANG Wei-yi¹, LI Yan¹, XU Jing¹, SU Lai-jin¹, CHEN Yi¹,
XIE Shi-bing^{1*}, XUE Chang-hu², SU Feng-xian¹

1 (Wenzhou Academy of Agricultural Sciences, The Ministry of Agriculture of Agricultural Products Quality Safety Risk Assessment Laboratory, Wenzhou 325006, China)

2 (Ocean University of China, College of Food Science and Engineering, Qingdao 266003, China)

ABSTRACT Investigate the feasibility of utilizing an electronic nose to distinguish common carbonated beverages, and establish a new technology for discriminating and quality control. Methods: Carbonated beverages were analyzed by an electronic nose. Consequently, the data were subject to analysis by the WinMuster software. Results: The electronic nose sensors gave excellent response signals. The PCA and LDA could distinguish 10 different varieties of the carbonated beverages. Conclusion: The electronic nose had the capability of distinguishing the carbonated beverages. The method could be applied to government supervisory control and manufactories' inner quality control.

Key words selectronic nose; carbonated beverages; discriminating; flavor fingerprints