

基于电子鼻技术对调味品中非法添加罂粟壳的检测

Detection of Condiments Illegally Added by *Pericarpium Papaveris* Using Electronic Nose

◎ 刘亚雄, 刘丛丛, 庄 玥, 罗卓雅

(广东省药品检验所, 广东 广州 510180)

Liu Yaxiong, Liu Congcong, Zhuang Yue, Luo Zhuoya

(Guangdong Inspection Institute of Drug Control, Guangzhou 510180, China)

摘要: 采用便携式 PEN3 电子鼻检测调味品中非法添加罂粟壳。分别对非法添加有不同比例罂粟壳的花椒粉、孜然粉、烧烤粉进行辨别, 用线性判别式 (LDA) 与多层感知器 (MLP) 两种方法对数据进行分析。结果表明: 电子鼻能够较好的识别调味品中非法添加不同比例的罂粟壳, 多层感知器相较于线性判别具有更好的区分效果, 并且对未知样品进行准确预测。

关键词: 电子鼻; 调味料; 非法添加; 罂粟壳

Abstract: In this study, the detection of condiments illegally added by *Pericarpium Papaveris* was performed using a portable PEN3 electronic nose. Pepper powder, cumin powder and baking powder, which illegally added by different ratio of *Pericarpium Papaveris* powder, respectively, were distinguished by electronic nose. The data was analyzed by linear discriminant analysis (LDA) and multilayer perception (MLP) network. The results showed that the condiments illegally added by different ratio of *Pericarpium Papaveris* could be detected effectively and MLP was more competent than LDA, MLP could predict the unknown samples accurately.

Key words: Electronic Nose; Condiments; Illegally Added; *Pericarpium Papaveris*

中图分类号: R155.5

罂粟壳是罂粟割取药浆汁后的果实壳, 含有吗啡、可待因等 20 多种生物碱。不法商贩利用罂粟壳中的生物碱能使人体产生快感, 并产生依赖性进而成瘾这一特点, 在调味品中非法添加罂粟壳以招揽回头食客。

目前罂粟壳生物碱成分检测, 主要有纸色谱法^[1]、液相色谱法^[2-4]、气相色谱法^[5]、液质联用法^[6-9]、气质联用法^[10,11]、示波极谱法^[12]、酶联免疫分析法^[13,14]

和 PCR 法^[15]等, 但这些方法主要以罂粟壳中生物碱成分为检测目标物, 只能判别样品中是否含有罂粟壳生物碱成分, 而不能判别该成分是否来源于非法添加的罂粟壳。

电子鼻利用气体传感器阵列的响应曲线来识别气味, 它可获得样品中挥发成分的整体信息, 即“指纹”数据, 从而判断样品来源。本实验以花椒粉、孜然粉、

烧烤粉为调味品代表,利用电子鼻对其气味进行整体检测,利用线性判别式(LDA)与多层感知器(MLP)建立判别模型,实现对非法添加罂粟壳的调味品的鉴别,为餐饮、食品行业调味品非法添加检测提供方法依据。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

花椒粉、孜然粉和烧烤粉均为市购;罂粟壳粉末标准品,购自中国食品药品检定研究院,批号120957-201507。

1.2 实验设备

PEN3电子鼻:带Win Muster智能识别软件系统,德国Airsense公司;SPSS modeler 18.0软件:The SPSS Inc. Chicago., USA。

1.3 实验原理及方法

(1)实验原理。样品经过电子鼻检测后,用系统自带Win Muster软件及SPSS modeler 18.0软件建立调味品数据模型,用模型对样品进行区分,从而初步确定电子鼻对调味品非法添加罂粟壳的鉴别能力。

(2)不同罂粟壳添加比例的调味品制备。花椒粉、孜然粉、烧烤粉中混合罂粟壳粉末的比例分别为0%、10%、30%、50%、70%、90%和100%,共7个浓度添加水平;当罂粟壳添加比例为0%时,为纯的花椒粉、孜然粉、烧烤粉;当罂粟壳粉添加比例达到100%时,则为纯的罂粟壳粉,见表1。每个制备好的样品量为10g,装在离心管内密封备用。

表1 非法添加不同比例罂粟壳的调味品的制备表

样品	罂粟壳粉添加比例						
花椒粉	0%	10%	30%	50%	70%	90%	100%
孜然粉	0%	10%	30%	50%	70%	90%	100%
烧烤粉	0%	10%	30%	50%	70%	90%	100%

(3)气体采集方法。每次测量前,传感器都利用零空气进行清洗和标准化,清洗时间120s,保证电子鼻测量数据的稳定性和精确度。电子鼻采用动态顶空法采集气体,即在吸入检测气体的同时,样品上部的

气体是连续流动的。由流动气体将样品的挥发成分不断吹扫出来,由微型真空泵将待检气体吸入检测室,气体进样速率400mL/min,检测每个样品采集时间为300s。每个样品重复测定30次。

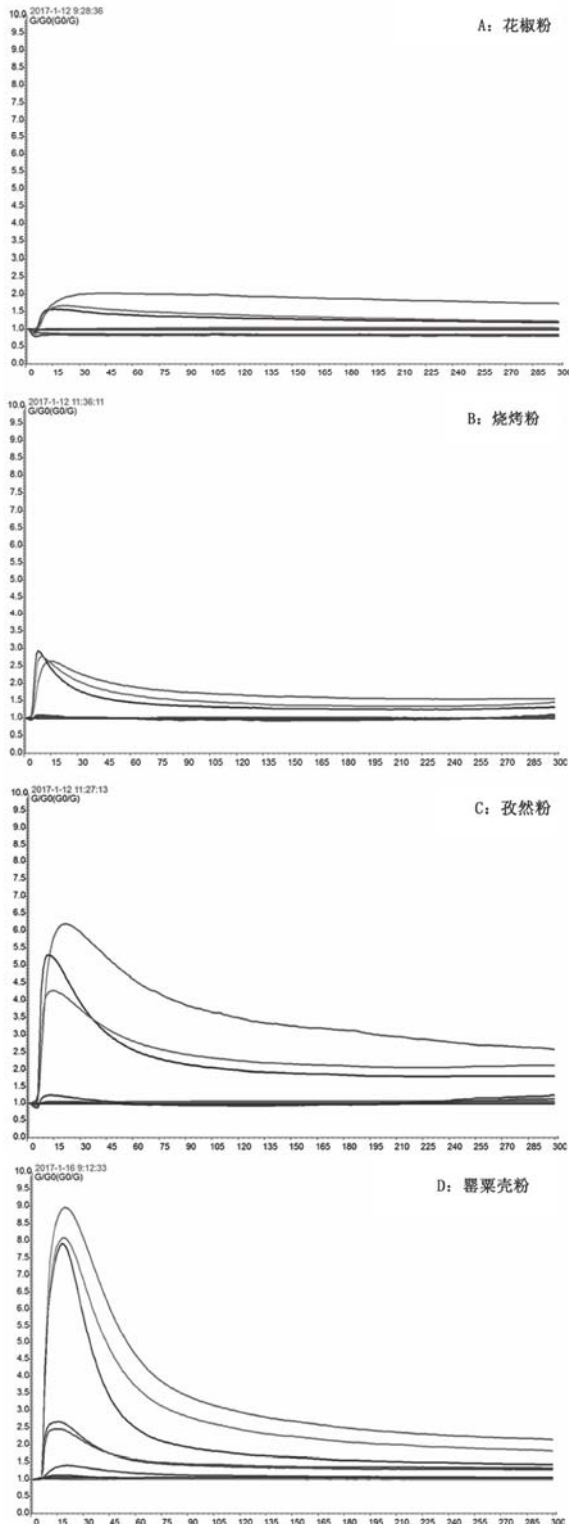
(4)信号检测方法。PEN3电子鼻系统是由一个进样系统、一个包含10个金属氧化物传感器的探测系统和一个用于数据记录和分析的模式识别软件组成。每个传感器通常对不同的挥发性物质敏感,包含W1C(芳香苯类)、W5S(氮氧化物)、W3C(氨类)、W6S(氢气)、W5C(烷烃)、W1S(甲烷)、W1W(硫化氢)、W2S(乙醇)、W2W(硫化氢类)和W3S(芳香烷烃)10个金属氧化物传感器阵列。传感器的响应信号即为传感器接触到样品挥发性物质后的电导率G与传感器在经过标准活性炭过滤气体后的电导率G0的比值。记录10个不同选择性的传感器G/G0比值,作为进一步统计分析的数据。

(5)数据分析方法。①LDA法。LDA是一种常用的分类方法,为降维处理,输入带标签的数据后,经投影处理形成按类别分类的效果,即相同类别的点更加接近,从而达到组间距离最远、组内距离最近的目的。它能够保证投影后模式样本在新的空间中有最小的类内距离和最大的类间距离,即模式在该空间中有最佳的可分离性。②MLP法。MLP即多层感知器网络,是人工神经网络常见的算法之一。MLP属于多层前向神经网络,能解决非线性不可分问题,包括输入层、隐含层和输出层,其中隐含层可以为一层或多层,MLP是非常好的二分类在线算法,优点是不需要对种类样品的统计性质作任何假设,属于确定性方法。

2 结果与分析

2.1 电子鼻对不同样品的响应

不同调味品的电子鼻响应信号如图1所示。从图1可以看出,各调味品粉末与罂粟壳粉末的响应值差异较大,其中罂粟壳粉响应最高,孜然粉次之,烧烤粉和花椒粉的响应值较低,因此非法添加罂粟壳粉可能会提高样品对电子鼻的响应强度,使得纯调味品和非法添加罂粟壳调味品的电子鼻信号存在差异。



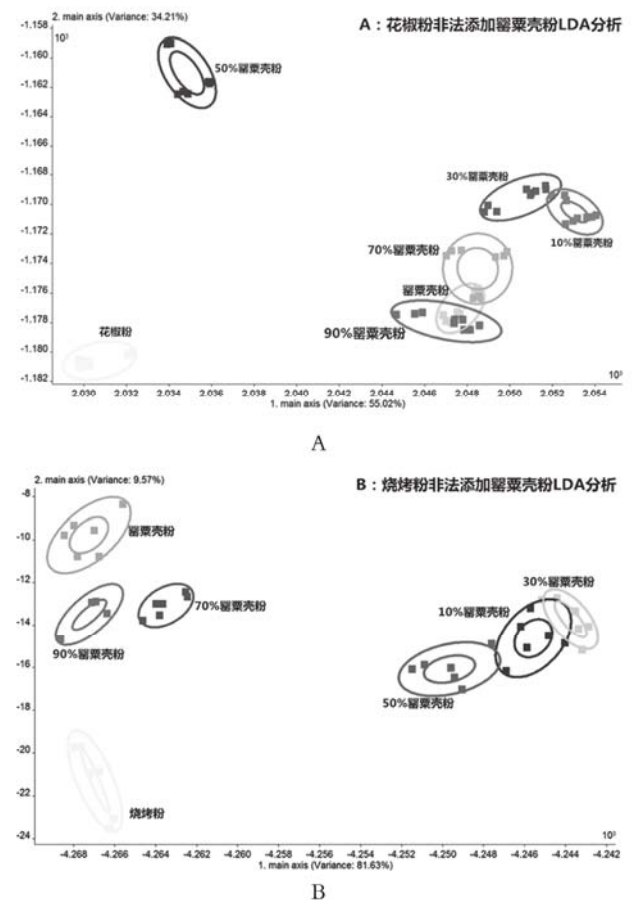
A- 花椒粉; B- 烧烤粉; C- 孜然粉; D- 罂粟壳粉
图1 电子鼻传感器对不同样品的传感响应曲线图

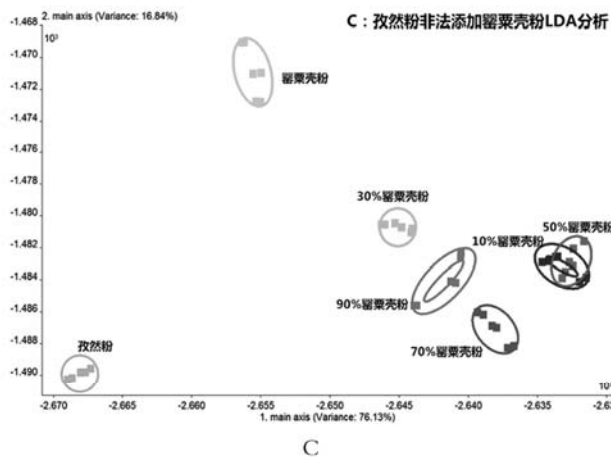
2.2 LDA 分析结果

图 3-A 表明, LDA 分析判别式 1 与判别式 2 的贡献率分别为 55.02% 和 34.21%, 累计贡献率达到 89.23%, 花椒粉与各比例的非非法添加品的数据分布相距较远, 能明显区分。比例为 50% 的非非法添加品与花椒粉以及罂粟壳粉末相距均较远。比例为 70% 和 90% 的非非法添加品与罂粟壳粉有部分重叠区域。

图 3-B 表明, LDA 分析判别式 1 与判别式 2 的贡献率分别为 81.63% 和 9.57%, 累计贡献率达到 91.2%, 烧烤粉与各比例的非非法添加品的数据分布相距较远, 能明显区分。比例为 10%、30% 和 50% 的非非法添加品有部分重叠区域。

图 3-C 表明, LDA 分析判别式 1 与判别式 2 的贡献率分别为 76.13% 和 16.84%, 累计贡献率达到 92.97%, 孜然粉与各比例的非非法添加品的数据分布相距较远, 能明显区分。比例为 10% 与 50% 的非非法添加品有大部分重叠区域。





A- 花椒粉; B- 烧烤粉; C- 孜然粉

图2 调味品中非法添加罂粟壳的 LDA 分析图

2.3 MLP 分析结果

LDA 方法能够将已知检测样品分类,但是对于未知样品的预测却无能为力。为了进一步验证电子鼻系统对于调味料中非法添加罂粟壳的检测能力,实现对未知样品更加精确的预测,本研究采用 MLP 对电子鼻响应数据进行分析,以期得到最佳的检测模型。

本研究制备的 19 种不同罂粟壳添加水平调味品,每种调味品重复测试 30 次,共得到共 570 组数据。按照随机抽样的原则,从每种调味品重复测试 30 次的数据中随机抽取 70% 的样品数据(共 399 组)作为训练集,用于对神经网络的训练;30% 的样品数据(共 171 组)作为测试集,用于对神经网络的仿真测试。利用 SPSS modeler 18.0 构建标准多层感知器,基于全部传感器输入层为 10,自动计算隐藏层为 10。该网络的准确率见表 2。由表 2 可知,训练集的分组正确率为 99.2%,预测集的分组正确率为 100%。

表 2 MLP 判别结果表

样品	罂粟壳添加比例 /%	训练集			预测集		
		数量	误判数	正确率 /%	数量	误判数	正确率 /%
花椒粉	0	21	0		9	0	
	10	21	1 ^a		9	0	
	30	21	0		9	0	
	50	21	0		9	0	
	70	21	1 ^b		9	0	
	90	21	0		9	0	
烧烤粉	0	21	0		9	0	
	10	21	0		9	0	
	30	21	0		9	0	
	50	21	0	99.2	9	0	100
	70	21	0		9	0	
孜然粉	90	21	1 ^c		9	0	
	0	21	0		9	0	
	10	21	0		9	0	
	30	21	0		9	0	
罂粟壳粉	50	21	0		9	0	
	70	21	0		9	0	
	90	21	0		9	0	
	罂粟壳粉	21	0		9	0	

注: a 误判为罂粟壳粉; b 误判为烧烤粉含 90% 罂粟壳粉; c 误判为花椒粉含 70% 罂粟壳粉

3 结论

PEN3 型便携式电子鼻系统能有效识别非法添加

有不同比例罂粟壳的花椒粉、烧烤粉、孜然粉气味, LDA 与 MLP 判别模型均能较好地地区分各样品。采用

LDA 分析, 达到 89% 以上的区分; 采用 MLP 分析, 训练集可达到 99% 以上的判别, 预测集可达到 100% 的判别。相较于 LDA 方法, MLP 方法更加有效、区分效果更好, 并可对未知样品进行预测。该技术可为打击调味品非法添加犯罪行为提供有利的技术支撑。

参考文献:

- [1] 马明善, 李岩, 尤杰玉. 掺伪食品中罂粟壳的纸层色谱测定法 [J]. 中国卫生检验杂志, 1992, 2 (6): 375.
 [2] 冯丽娟, 王庭欣, 赵志磊, 等. 超声-微波协同萃取-HPLC 检测掺罂粟壳肉汤中的生物碱 [J]. 河北大学学报, 2009, 3 (29): 291-294.
 [3] 徐丽红, 王建清, 陶秋, 等. 高效液相色谱同时测定 3 类食品中 5 种罂粟壳生物碱 [J]. 分析测试学报, 2011, 30 (12): 1387-1391.
 [4] 张靖. 食品中罂粟碱、吗啡、可待因含量的液相色谱检测方法研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17 (1): 72-73.
 [5] 李永芳, 付耀华, 侯晓燕. 气相色谱法测定食品中罂粟壳残留的研究与应用 [J]. 中国卫生检验杂志, 2000, 1 (10): 38-40.
 [6] 王力清, 酆明浩, 李锦清, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法高通量快速测定调料中罂粟壳生物碱含量 [J]. 食品与发酵工业, 2012, 8 (38): 168-172.
 [7] 刘敏敏, 张朝正, 李延志, 等. 液相色谱-串联质谱法检测火锅底料中罂粟壳 [J]. 食品研究与开发, 2012, 12 (33): 91-94.
 [8] 李航, 贺亚玲, 陈小泉, 等. QuEChERS/UPLC-MS 测定火锅调料中罂粟壳 (粉) 的研究 [J]. 食品与药品,

2014, 16 (4): 284-287.

- [9] 张林田, 黄少玉, 陆奕娜, 等. 固相萃取/HPLC-MS/MS 检测食品中吗啡等五种罂粟壳生物碱残留 [J]. 分析试验室, 2014, 33 (6): 722-725.
 [10] 张艳萍, 廖华乐, 肖乐, 等. GC/MS 测定食品中罂粟碱和吗啡含量 [J]. 卫生研究, 2011, 4 (40): 512-513.
 [11] 李凤贞, 区文凯, 莫嘉延. GC/MS 法检测汤料中罂粟生物碱提取条件探讨 [J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20 (11): 2874-2786.
 [12] 陶锐, 高舸, 梁朝河, 等. 火锅汤料中吗啡的示波极谱测定 [J]. 中国卫生检验杂志, 1994, 3 (4): 140-143.
 [13] 钮伟民, 毛云中, 戴维杰. ELISA 检测罂粟碱方法学研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13 (5): 575-577.
 [14] 张冬升, 蔡建荣, 蔡正森, 等. ELISA 快速测定火锅底料及调料中的罂粟碱 [J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14 (2): 208-209.
 [15] 刘洋, 严罗美, 曹程明. 复合调味粉中罂粟成分的 PCR 检测方法 [J]. 食品工业科技, 2011, 32 (6): 407-409.

基金项目: 广东省省级科技计划项目 (编号: 2015A030401062); 广东省食品药品检验检测技术创新专项资金项目 (编号: 2015ZX01)。

作者简介: 刘亚雄 (1977—), 男, 博士, 主管药师; 专业方向为复杂体系检测新方法。

通讯作者: 罗卓雅。

欢迎投稿,

欢迎刊登广告