

电子鼻快速检测区分羊肉中的掺杂鸡肉

田晓静^{1,2}, 王俊¹, 崔绍庆¹

(1. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江杭州 310058)

(2. 西北民族大学生命科学与工程学院, 甘肃兰州 730024)

摘要: 为实现掺假羊肉的快速、客观检测, 利用电子鼻定性和定量分析混入鸡肉的掺假羊肉糜。单因素试验表明顶空体积、载气流速、样品量和顶空生成时间对电子鼻传感器的响应影响极显著; 主成分分析确定了电子鼻检测的较佳条件: 样品量 10 g、载气流速 200 mL/min、顶空容积 250 mL 及顶空生成时间 30 min。在此条件下检测混入鸡肉的掺假羊肉, 结果发现采用主成分分析时, 掺入鸡肉的比例随主成分一降低而增大, 但相邻比例彼此重叠, 难以有效区分; 采用典则判别分析时, 混入不同比例鸡肉的羊肉糜样品能较好地区分; 采用主成分回归分析和偏最小二乘回归分析建立的定量预测模型 ($R^2 > 0.95$) 能有效预测混入的鸡肉比例。电子鼻在混入鸡肉的掺假羊肉鉴别中具有可行性, 论文可为羊肉掺假鉴别提供理论依据。

关键词: 电子鼻; 方差分析; 主成分分析; 判别分析; 模型

文章编号: 1673-9078(2013)12-2997-3001

Fast Discriminating of Chicken Adulteration in Minced Mutton by Electronic Nose

TIAN Xiao-jing^{1,2}, WANG Jun¹, CUI Shao-qing¹

(1. Department of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

(2. College of Life Science and Engineering, Northwest University for Nationalities, Lanzhou 730024, China)

Abstract: The adulteration of mutton has attracted increasing attention that requires reliable methods for the authentication. An electronic nose (Pen 2) was employed to analysis the adulteration of chicken in minced mutton. The effects of sample weight, headspace-generated time, headspace volume and flow rate of carrier gas on sensor responses were studied by single-factor experiment. Results of one-way analysis of variance found that the responses of electronic sensors were significantly affected by these factors. The optimum experimental parameters were 10 g sample with 30 min headspace-generated time in 250 mL beaker with a flow rate of 200 mL/min by using principle component analysis (PCA). The adulterated mutton was made by mixing mutton with chicken at different proportions. With the optimum experimental parameters, 144 samples of adulterated mutton were detected and the signals were analyzed by pattern recognition techniques to build models for classification of adulterated mutton with different proportions of chicken and prediction of the content of chicken in minced mutton. With PCA and CDA, the adulterated mutton samples were grouped according to their content of chicken with overlapping with each other, and better classification results were found with CDA. Principle component regression (PCR) and partial least square analysis (PLS) were employed to build the predictive model for the content of chicken adulterated into minced mutton. Both models could predict the adulteration with high determination coefficient (higher than 0.95). PCR was more effective for the prediction of chicken content. The E-nose has been proved to be a useful authentication method for meat adulteration detection for its efficiency and high accuracy.

Key words: electronic nose; analysis of variance; principle component analysis; discriminant analysis; models

作为一种高营养价值的肉品, 羊肉深受广大消费

收稿日期: 2013-08-23

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2012BAD29B02-4); 国家自然科学基金项目 (31071548); 高等学校博士点基金项目 (20100101110133)

作者简介: 田晓静 (1982-), 女, 博士, 讲师, 从事食品、农产品品质检测研究

通讯作者: 王俊 (1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向农产品加工工程与装备

者的青睐。2010 年我国羊肉产量已达到 410 万吨, 占世界羊肉产量的 1/3, 同时羊肉的消费量年均增长 10%, 我国已成为羊肉生产和消费大国。但是, 市场上存在将猪肉、鸡肉、鸭肉等与羊腩混合或仅加入羊肉粉、香精等处理后冒充产地为青海、乌鲁木齐等地羊肉进行销售。市场上这种以次充好、以假乱真的欺骗行为屡见不鲜, 对市场经济正常竞争和市场监管及消费者的身体健康带来极大影响, 且严重干扰广大穆

斯林群众肉类消费^[1]。如何实现羊肉掺假的鉴别和掺假含量的快速检测,是我国动物源食品质量和安全研究的重点问题。因此对于羊肉掺假的研究具有重要的科学意义和研究价值。

目前,检测肉与肉制品品质常用的方法有感官检验法、品质相关指标的理化分析法和微生物检测法^[2]。利用感官检验和理化分析法虽能实现不同品种和品质肉的区别,但存在耗时、样品预处理繁杂、对专业人员依赖度高等问题。

电子鼻是基于生物嗅觉模式建立起来的检测体系,主要由气敏传感器阵列、信号处理系统和模式识别系统三大部分组成^[3]。作为一种检测挥发性气味物质的仪器,电子鼻以其快速、无损、无疲劳等被广泛应用于很多领域,如食品行业^[4]、烟草行业^[5]、环境监测^[6]、医疗诊断^[7]等。作为一种有效的整体气味评价工具,电子鼻对肉与肉制品中的挥发物进行检测,结合感官指标和理化指标对肉与肉制品进行新鲜度监测^[8-10]、品质判定^[11]、卫生监督^[12,13]及掺假鉴别与检测^[14]等。电子鼻在肉品掺杂掺假研究较少,且主要针对不同种类肉的区别识别^[14]。针对上述问题,采用单因素试验研究了顶空体积、载气流速、样品量和顶空生成时间对电子鼻传感器响应的影响,优化电子鼻检测羊肉糜实验条件,探讨电子鼻检测掺假羊肉的可行性,为羊肉掺杂掺假检测提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 材料与前处理方法

试验用羊肉购自杭州农副产品物流中心,鸡肉购自杭州沃尔玛超市。肉样购回后,去脂肪、结缔组织后,置于-18℃冷冻待用。

将样品于4℃下解冻,用绞肉机分别将鸡肉和羊肉样品绞碎待用。掺假羊肉样品是将鸡肉糜以0%、20%、40%、60%、80%和100%的质量含量均匀混入羊肉糜获得。样品温度恢复至室温后,进行电子鼻检测。

1.2 仪器

试验采用德国Airsense公司的PEN2型便携式电子鼻进行检测。表1给出了10个金属氧化物传感器的敏感物质及其检测限。在室温条件下,取一定质量经1.1处理的样品于烧杯内,以保鲜膜密封后静置使顶空气体达到平衡。在设定的载气流速下,样品顶空中挥发物随载气泵入传感器室,与传感器阵列接触而产生

响应,并由信号采集系统(WinMuster)记录。每采样一次,采用洁净氮气对进样通道进行清洗,降低对下一样品的影响。

表1 PEN2 电子鼻传感器阵列及其性能特点

Table 1 Sensors used and their main applications in PEN 2 electronic nose

传感器序号	传感器名称	性能特点	参考物质及检测限
S1	W1C	对芳香成分灵敏	Toluene, 10 ppm
S2	W5S	对氮氧化物很灵敏	NO ₂ , 1 ppm
S3	W3C	对氨水、芳香类化合物灵敏	Propane, 1 ppm
S4	W6S	对氨气有选择性	H ₂ , 100 ppb
S5	W5C	对烷烃、芳香类化合物及极性小的化合物灵敏	Propane, 1 ppm
S6	W1S	对甲烷灵敏	CH ₃ , 100 ppm
S7	W1W	对硫化物、含硫有机化合物灵敏	H ₂ S, 1 ppm
S8	W2S	对乙醇及部分芳香族化合物灵敏	CO, 100 ppm
S9	W2W	对芳香族化合物、有机硫化物灵敏	H ₂ S, 1 ppm
S10	W3S	对烷烃灵敏	CH ₃ , 100 ppm

1.3 试验方法

受顶空体积、载气流速、样品量和顶空生成时间等影响,顶空挥发物浓度差异直接影响传感器响应信号。采用表2设计的因素水平,研究顶空体积、载气流速、样品量和顶空生成时间对电子鼻各传感器响应信号的影响。在单因素优化试验条件的基础上,采用电子鼻检测混入鸡肉的掺假羊肉糜,并采用多元统计分析进行判别。

1.4 数据分析方法

采用单因素方差分析(one-way-analysis of variance, one-way-ANOVA)研究各因素对传感器响应的影响,采用主成分分析(principle component analysis, PCA)确定较佳检测参数。采用主成分分析和典则判别分析(Canonical Discriminant Analysis, CDA)对不同掺假羊肉进行定性判别;采用偏最小二乘回归分析(Partial Least Square regression, PLSR)和主成分回归分析(Principle Component regression, PCR)对混入鸡肉的含量进行定量预测。PCA、CDA和PCR分析均由SAS V8完成,PLS分析由Minitab 14

软件完成, 结果由 Origin 8.0 软件完成绘图。

表 2 单因素试验因素水平表

Table 2 Different levels of each factor

因素	水平		
	1	2	3
顶空容积/mL	150	250	500
载气流速/(mL/min)	200	300	400
样品量/g	5	10	15
顶空生成时间/min	5	30	60

2 结果与分析

2.1 传感器特征响应曲线

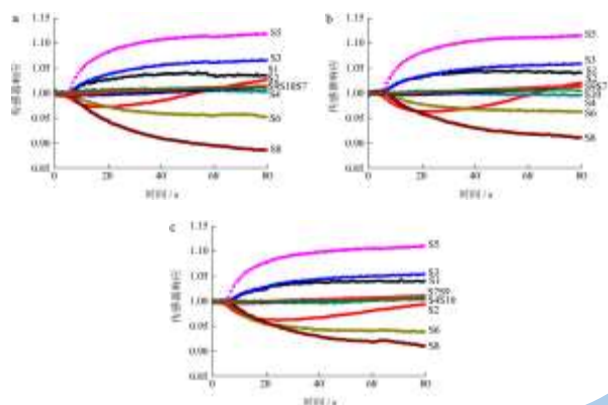


图 1 不同顶空体积条件下电子鼻传感器响应曲线

Fig.1 Response curves of electronic nose for three different headspace volumes

注: a: 150 mL, b: 250 mL, c: 500 mL。

检测时, 设置检测时间 80 s, 传感器清洗时间为 60 s。图 1 给出了电子鼻传感器对羊肉糜的特征响应曲线。如图 1 所示, 横坐标为测量时间, 纵坐标为传感器响应信号值。前 50 s 内, 传感器迅速对挥发物质

作出响应, 之后逐渐趋于平衡, 故选取第 80 s 稳态值作为特征值进行分析。在三种不同顶空体积 (150 mL、250 mL 和 500 mL) 下检测时, 10 个传感器的响应规律基本一致, 而响应强度有所不同, 其中传感器 S2、S3、S4、S5、S8、S9、S10 的响应强度随顶空体积增大略有下降, 尤其是传感器 S8; 而传感器 S1、S6、S7 的响应信号呈先上升后下降的趋势。

2.2 较佳检测条件确定

采用单因素试验, 研究样品量、顶空生成时间、顶空体积和载气流速对电子鼻各传感器响应信号的影响。提取各传感器第 80 s 的响应值, 采用 SAS V8 软件对每组数据的均值进行单因素方差分析, 观察上述四因素对电子鼻各传感器响应信号的影响, 结果见表 3。采用主成分分析分别对四因素不同水平样品数据进行分析, 以聚类和区分效果为依据, 确定较佳检测参数。

2.2.1 顶空体积的影响

取样品 10 g、顶空生成时间 30 min 和载气流速 200 mL/min, 研究顶空体积 (150 mL、250 mL 和 500 mL) 对电子鼻传感器响应信号的影响。方差分析和主成分分析结果分别见表 3 和图 2a。方差分析结果 (表 3) 表明, 除对传感器 S1 和 S4 影响不显著外, 顶空体积对各传感器响应均有极显著影响; 主成分分析结果中第一主成分占 43.74%, 第二主成分占 27.79%, 总贡献率为 71.53%, 基本能反应原始数据信息。图 2a 中, 不同顶空生成体积检测的数据基本能区分开, 且样品的顶空生成体积随第一主成分增加的方向逐渐减小。采用 250 mL 顶空体积采样时, 数据点聚集性较佳, 选择顶空体积 250 mL 为较佳顶空体积。

表 3 单因素方差分析

Table 3 Results of ANOVA

因素		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
顶空体积	F	3.08	40.29	40.04	2.90	15.60	29.90	27.51	20.31	116.18	79.46
	Sig.	0.0517	<0.0001	<0.0001	0.0615	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
载气流速	F	4.11	89.70	21.37	10.47	25.07	15.58	30.42	20.94	217.44	40.46
	Sig.	0.0205	<0.0001	<0.0001	0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
样品量	F	101.04	34.01	138.76	9.77	172.81	134.02	30.12	138.10	36.83	17.71
	Sig.	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0002	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
顶空生成时间	F	11.01	14.52	18.94	4.78	32.85	32.98	3.93	37.64	4.00	15.57
	Sig.	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0119	<0.0001	<0.0001	0.025	<0.0001	0.0233	<0.0001

2.2.2 载气流速的影响

取样品量 10 g、顶空生成时间 30 min 和顶空体积 250 mL, 研究载气流速 (200 mL/min、300 mL/min 和

400 mL/min) 对电子鼻传感器响应的影响。方差分析和主成分分析结果分别见表 3 和图 2b。方差分析结果 (表 3) 表明, 载气流速对传感器 S1 的响应影响显著,

对其余 9 个传感器响应影响极显著；主成分分析结果中第一主成分占 43.67%，第二主成分占 39.10%，总贡献率为 82.77%，能较好的反应原始数据信息。图 2b 中，载气流速为 200 mL/min 时，样品能与更大载气流速的样品有效区分，而 300 mL/min 和 400 mL/min 有部分重叠；且不同载气流速采样数据点沿第一主成分方向呈规律性分布，即载气流速随主成分的增大而增大。以数据点的区分度和聚集度为依据，选择 200 mL/min 作为较佳载气流速。

2.2.3 样品量的影响

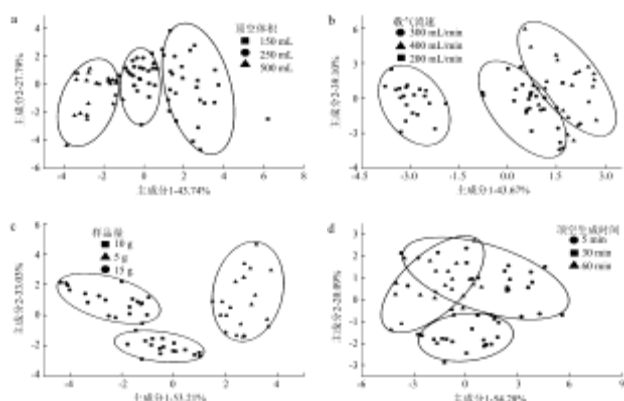


图 2 主成分分析结果

Fig.2 Results of PCA

注：a：顶空体积，b：载气流速，c：样品量，d：顶空生成时间。

取载气流速 200 mL/min、顶空生成时间 30 min 和顶空体积 250 mL，研究样品量（5 g、10 g 和 15 g）对电子鼻传感器响应信号的影响。方差分析和主成分分析结果分别见表 3 和图 2c。方差分析结果（表 3）表明，样品量对传感器响应均有极显著影响；主成分分析结果中第一主成分占 53.21%，第二主成分占 33.03%，总贡献率为 86.24%，能较好的反应原始数据信息。图 2c 中，不同样品量电子鼻数据点之间能相互区分，且沿主成分一减小的方向，样品量逐渐增大。从数据点的聚集性来看，选择 10 g 作为较佳样品量。

2.2.4 顶空生成时间的影响

取样品量 10 g、顶空体积 250 mL 和载气流速 200 mL/min，研究顶空生成时间（5 min、30 min 和 60 min）对电子鼻传感器响应的影响。方差分析和主成分分析结果分别见表 3 和图 2d。方差分析结果（表 3）表明，样品量对传感器 S4、S7 和 S9 的响应影响显著，对其余 7 个传感器响应影响极显著；主成分分析结果中第一主成分占 54.28%，第二主成分占 20.09%，总贡献率为 74.37%，基本能反应原始数据信息。图 2d 中，不同顶空生成时间的数据点中，30 min 数据能与 5 min 和 60 min 数据组区分开，且数据重复性较好，因此选

择 30 min 为较佳顶空生成时间。

2.3 定性识别混入不同比例鸡肉的掺假羊肉糜

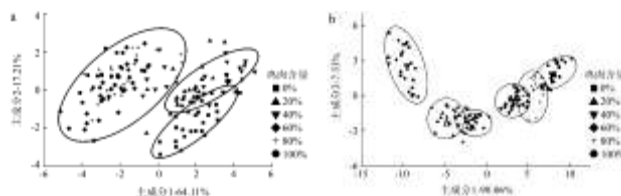


图 3 混入不同比例鸡肉的掺假羊肉糜的 PCA 和 CDA 分析结果
Fig.3 PCA and CDA plots of minced mutton adulterated with different percentages of chicken based on E-tongue responses

在上述较佳检测条件（样品量为 10 g、顶空体积 250 mL、载气流速 200 mL/min 和顶空生成时间 30 min），对混入不同比例鸡肉的掺假羊肉糜进行电子鼻检测。提取电子鼻传感器第 80 s 响应数据，采用 SAS 软件进行主成分分析和典则判别分析，结果见图 3。图 3a 给出了 PCA 分析结果，第一主成分 64.11%，第二成分为 17.21%，共解释了原始变量 81.32% 的信息。主成分分析可将掺假肉样分为三大类：羊肉样品（0%）、低掺假比例（20% 和 40%）和高掺假比例（60%、80% 和 100%）。除低掺假比例和羊肉样品有部分重叠外，不同类之间均能相互区分，且混入鸡肉的比例随主成分一减小的方向增大。图 3b 给出了 CDA 分析结果，其中前两个成分共解释了 97.59% 的原始信息。羊肉样品（0%）分布在图形的左侧（Can1 < -7 的区域），显著区别于其它混有鸡肉的样品。掺假比例为 80% 样品组与 60% 和 100% 样品组、20% 与 40% 样品组的数据部分重叠，其它任意两组均能有效区分，且混入鸡肉的比例随主成分一的增大而增大。典则判别分析的区分效果明显优于主成分分析。采用典则判别分析，电子鼻可实现混入不同比例鸡肉的掺假羊肉糜的快速检测。

2.4 定量预测掺假羊肉糜中混入鸡肉的含量

为实现混入鸡肉比例的定量分析，对比分析主成分回归分析和偏最小二乘回归分析在建立定量预测模型的效果，找出较佳预测模型。建模集为 108 (18 × 6) 个样本，验证集为 36 (6 × 6) 个样本。以决定系数 R² 和均方根误差 (RMSE) 对两个定量预测模型进行评价，图 4 分别给出了两种模型建模集和预测集中鸡肉含量真实值与预测值之间的相关关系。对建模集，两个回归模型的 R² 均高于 0.96，RMSE 均小于 6.5%，PLS 模型略优于 PCR 模型；对预测集，两个回归模型

的 R^2 均高于 0.95, RMSE 均小于 7.5%, 两个模型均能很好的预测混入羊肉中的鸡肉含量。从 R^2 和 RMSE 来看, PCR 模型略优于 PLS 模型。

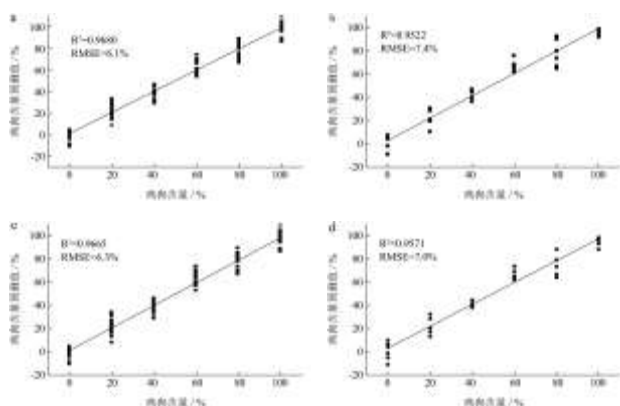


图 4 PCR 和 PLS 定量预测羊肉中掺入鸡肉含量结果对比图

Fig.4 Comparison of the prediction of chicken content in minced mutton by PCR and PLS

注: a: PLS 建模集, b: PLS 验证集, c: PCR 建模集, d: PCR 验证集。

3 结论

采用基于金属氧化物传感器阵列的电子鼻测定混入鸡肉的掺假羊肉糜, 样品预处理简单, 操作方便。采用单因素试验研究了顶空体积、载气流速、样品量和顶空生成时间四个因素对电子鼻响应的影响, 方差分析发现这四个因素对电子鼻传感器响应的影响显著, 获得的较佳检测条件为样品量 10 g、顶空体积 250 mL、载气流速 200 mL/min 和顶空生成时间 30 min。在此较佳条件下, 对混入鸡肉的掺假羊肉糜样品进行电子鼻检测。PCA 结果中, 数据点随规律性分布, 但难以区分混入不同鸡肉比例的掺假羊肉样品; CDA 分析结果中, 相邻数据组出现部分重叠, 但并不影响其区分效果, 混入不同比例鸡肉样品间均能相互区分。采用 PLS 和 PCR 建立的预测模型能有效预测混入鸡肉的比例。电子鼻在羊肉掺假研究中工具有可行性, 为肉类掺假快速检测和肉品品质控制提供了新的研究思路 and 有效的手段。

参考文献

- [1] Jia Zhang, Xiaoshuan Zhang, Lorena Dedi, et al. Review of the Current Application of Fingerprinting allowing Detection of Food Adulteration and Fraud in China [J]. Food Control, 2011, 22(8): 1126-1135
- [2] 袁芳, 郭培源, 吴浩, 等. 猪肉新鲜度检测方法发展的文献综述[J]. 中国农业科技导报, 2009, 11(S1): 72-74
YUAN Fang, GUO Pei-yuan, WU Hao, et al. Study on the

- Development of Pork Freshness Detection Techniques [J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2009, 11(S1): 72-74
- [3] Persaud K C, Khaffaf S M, Payne J S, et al. Sensor Array Techniques for Mimicking the Mammalian Olfactory System [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1996, 36(1/3): 236-273
- [4] 邹慧琴, 刘勇, 林辉, 等. 电子鼻技术及应用研究进展[J]. 传感器世界, 2011, 17(11): 6-11
ZHOU Hui-qin, LIU Yong, LIN Hui, et al. A Technology Review about Recent Advance Electronic Nose and Their Applications [J]. Sensor World, 2011, 17(11): 6-11
- [5] 蒋健, 杨君, 黄芳芳, 等. 电子鼻在烟用香精质量控制中的应用[J]. 烟草科技, 2012, 9: 47-50
JIANG Jian, YANG Jun, HUANG Fang-fang, et al. Application of Electronic Nose in Quality Control of Tobacco Flavor [J]. Tobacco Science and Technology, 2012, 9: 47-50
- [6] 方向生, 施汉昌, 何苗, 等. 电子鼻在环境监测中的应用与进展[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(10): 112-117
FANG Xiang-sheng, SHI Han-chang, HE Miao, et al. Application and Progress of Electronic Nose in Environmental Monitoring [J]. Environmental Science and Technology, 2011, 34(10): 112-117
- [7] 郑哲洲, 林雪娟. 电子鼻在医学诊断中的应用研究[J]. 世界科学技术: 中医药现代化, 2012, 14(6): 2115-2119
ZHEN Zhe-zhou, LIN Xue-juan. Study on TMC Electronic Nose based on Gas Sensors Array Technology [J]. World Science and Technology - modernization of Traditional Chinese Medicine, 2012, 14(6): 2115-2119
- [8] Musatov V Y, Sysoev V V, Sommer M, et al. Assessment of Meat Freshness with Metal Oxide Sensor Microarray Electronic Nose: A Practical Approach [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2010, 144(1): 99-103
- [9] Zhang Zhe, Tong Jin, Chen Donghui, et al. Electronic Nose with an Air Sensor Matrix for Detecting Beef Freshness [J]. Journal of Bionic Engineering, 2008, 5(1): 67-73
- [10] Limbo S, Totti L, Sinelli N, et al. Evaluation and Predictive Modeling of Shelf Life of Minced Beef Stored in High-oxygen Modified Atmosphere Packaging at Different Temperatures [J]. Meat Science, 2010, 84(1): 129-136
- [11] 王曼, 王振宇, 马长伟. 基于电子鼻的不同去势猪肉风味品质评价[J]. 肉类研究, 2009, 23(12): 45-49
WANG Man, WANG Zhen-yu, MA Chang-wei. Evaluation of Aroma Quality of Pork from Different Castrated Pigs Using an Electronic Nose [J]. Meat research, 2009, 23(12):

- 45-49
- [12] Wang Danfeng, Wang Xichang, Liu Taiang, et al. Prediction of Total Viable Counts on Chilled Pork Using an Electronic Nose Combined with Support Vector Machine [J]. Meat Science, 2012, 90(2): 373-377
- [13] 王丹凤,王锡昌,刘源,等.电子鼻分析猪肉中负载的微生物数量研究[J].食品科学,2010,31(6):148-150
- WANG Dan-feng, WANG Xi-chang, LIU Yuan, et al. Estimation of Total Bacterial Count in Pork Using Electronic Nose [J]. Food Science, 2010, 31(6): 148-150
- [14] Nurjuliana M, Che Man Y B, Mat Hashim D, et al. Rapid Identification of Pork for Halal Authentication Using the Electronic Nose and Gas Chromatography Mass Spectrometer with Headspace Analyzer [J]. Meat Science, 2011, 88(4): 638-644

现代食品科技