

DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201706041

电子鼻技术在芝麻油品牌识别及掺假鉴别中的应用

张井¹, 张维一¹, 徐静¹, 滕焕勇¹, 苏凤贤¹, 王亮¹, 陈怡¹, 谢拾冰^{1*}, 薛长湖²

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 探讨电子鼻在芝麻油品牌识别及掺假鉴别中应用的可行性。以芝麻油纯品及不同掺假比例的芝麻油样品等为研究对象, 结合电子鼻传感器分析技术及偏最小二乘回归分析等数据处理技术对结果图谱进行解析。结果显示: 电子鼻的雷达图及负荷分析均表明传感器对样品有较好的信号响应, 通过 PCA 分析建立的特征图谱可有效区分鉴别被试样品, 通过 PLS 模型可较好预测样品掺假比例。因此, 电子鼻可作为非标技术用于芝麻油的品牌识别及掺假鉴别。

关键词 电子鼻; 芝麻油; 品牌识别; 掺假鉴别

芝麻油不仅是一种高级食用植物油, 同时也是我国消费者餐桌上一种常见调味品。芝麻油的市售价格通常高于花生油、玉米油、葵花籽油、菜籽油等植物油, 因此, 少数不法商贩往往在芝麻油中混入一定比例的低价葵花籽油、菜籽油等以次充好, 扰乱了芝麻油的正常市场秩序。目前芝麻油品质分析主要采用显色法^[1]、色谱法^[2]、光谱法^[3]等, 但大都存在前处理复杂耗时、所需的化学分析仪器昂贵等弊端, 迫切需要开发快速、有效的鉴别识别方法。

电子鼻传感器分析技术得到的是被测样品中挥

发性成分的整体信息^[4], 能够产生被测样品的特征图谱^[5-6]。本研究探讨了电子鼻对不同品牌芝麻油产品及掺假芝麻油识别鉴定的可行性, 并在此基础上初步建立了芝麻油的特征图谱库。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所需的芝麻油、葵花籽油及菜籽油样品均购于浙江省温州市锦绣路沃尔玛超市, 商品包装密封完好, 均在保质期以内。原料主要信息如表 1 所示。

表 1 原料信息表

Table 1 Information of raw material

序号	样品名称	等级	加工工艺	原料原产国	产品产地	产品标准
1	三添牌芝麻油	一级	压滤	坦桑尼亚	上海闵行	GB8233
2	瑞福牌芝麻香油	一级	压榨	埃塞俄比亚	山东潍坊	GB8233
3	太太乐牌芝麻油	一级	压榨	中国	广东东莞	GB8233
4	龙溪牌白芝麻香油	一级	压榨	中国	安徽池州	GB8233
5	龙溪牌黑芝麻香油	一级	压榨	中国	安徽池州	GB8233
6	金莲牌纯芝麻香油	一级	压榨	中国	江苏镇江	GB8233
7	崔字牌小磨香油	一级	水代(小石磨工艺)	中国	山东潍坊	GB8233
8	鲁花牌芝麻香油	一级	压榨	埃塞俄比亚	山东菏泽	GB8233
9	长康牌纯芝麻油	一级	压榨	中国	湖南岳阳	GB8233
10	金龙鱼牌葵花籽油	一级	压榨	乌克兰	上海浦东	GB10464
11	珍馨牌菜籽油	一级	压榨	中国	浙江温州	GB1536

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: 浙江省科技厅项目(2016C37021、2017C37087); 浙江省教育厅项目(FG2014198); 温州市科技局项目(N20140042、N20140043); 温州市决咨委项目(20150623); 温州科技职业学院项目(kjxykc1405、2016009)

收稿日期: 2017-01-05, 改回日期: 2017-01-19

1.2 主要仪器

德国 AIRSENSE 公司产 PEN3 型便携式电子鼻, 由北京盈盛恒泰科技有限责任公司提供。该电子鼻内置 10 个金属氧化物传感器^[7], 其传感器阵列及响应特性如表 2 所示。

表 2 传感器阵列及响应特性

Table 2 Sensor and response properties

序号	传感器名称	响应特性	检测限
1	W1C	对芳香成分(苯类)灵敏	10^{-5}
2	W5S	对氮氧化物灵敏	10^{-6}
3	W3C	对氨水、芳香成分(胺类)灵敏	10^{-5}
4	W6S	对氢气、氢化物灵敏	10^{-4}
5	W5C	对烷烃(短链)、芳香成分灵敏	10^{-6}
6	W1S	对甲烷(甲基类)灵敏	10^{-4}
7	W1W	对硫化物(无机硫化物)灵敏	10^{-6}
8	W2S	对乙醇(醇类)灵敏	10^{-4}
9	W2W	对硫化物(有机硫化物)灵敏	10^{-6}
10	W3S	对长链烷烃灵敏	10^{-5}

1.3 实验方法

芝麻油掺假实验设计:通过预实验得知,电子鼻传感器对 7 号样品(芝麻油纯品)有较高的信号响应。因此,本研究选择在 7 号样品中分别掺入 0%、10%、30%、50% 和 100% 的 11 号样品(菜籽油)以制备掺假样品。随后,将样品搅拌均匀后静置 0.5 h 使其顶部气体成分稳定,采用顶空进样法进行电子鼻测定。

电子鼻最适测定条件:取样品 20 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,用保鲜膜双层封口,采用顶空吸气法进样,即将进样针头刺破保鲜膜后插入锥形瓶顶部,同时将连接有木炭过滤器的补气针头也插入锥形瓶顶部以便于零气的吸入。设定预进样时间为 5 s,零点调节时间为 10 s,传感器信号采集时间为 60 s,数据采集间隔为 1 s,零气清洗时间为 150 s,进样流量为 300 mL/min,每个样品做 3 次平行^[8]。

1.4 数据分析

综合运用 WinMuster、SPSS、MATLAB 等软件对电子鼻的响应数据进行采集、处理和分析,主要方法有:负荷加载分析、主成分分析、欧氏距离和马氏距离分析、相关性分析以及判别函数法等,并结合偏最小二乘回归分析对芝麻油掺假比例进行预测。

2 结果与分析

2.1 电子鼻对芝麻油等样品的特征信号响应

电子鼻传感器对样品的信号响应曲线如图 1 所示。其中每条曲线表明芝麻油等样品中的挥发性成分被传感器接触识别后,传感器的相对电阻率(G/G_0 或 G_0/G)随采集时间的变化走势。进样初期,传感器响应值快速且大幅增加,在 6 s 左右达到峰值,随后趋于平缓,渐至平衡稳定。一般来说,用于电子鼻

WinMuster 软件分析的特征数据应来自平衡稳定阶段,因此本研究选择第 50 ~ 52 s 的数据作为特征数据用于后续分析。此外,由图 1(雷达图)还可以直观看出,10 种传感器对样品的响应程度不同,其中 7#传感器雷达面积最大,表明该传感器响应值最高,其次是 9#和 2#传感器。

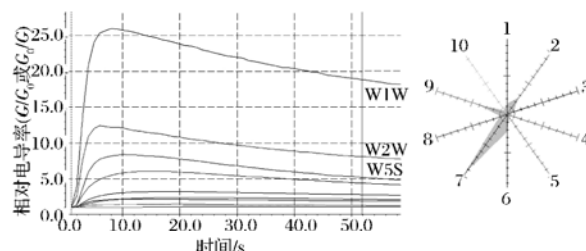


图 1 电子鼻传感器对芝麻油等样品的响应曲线和雷达图

Fig. 1 The response curves of sensors to sesame oil etc and radar graph

2.2 Loadings 法分析芝麻油等样品的电子鼻响应值

Loadings 负荷加载分析主要是从对样品主成分区分的角度来评判传感器贡献度的大小,在此基础上判定样品中的挥发性成分的归属大类。一般来讲,如果传感器的响应值正偏离或负偏离零越大,则表明该传感器对样品中挥发性成分的识别能力越强,反之亦然。由图 2 结合表 2 可知,W1W(对无机硫化物灵敏)、W2W(对有机硫化物灵敏)和 W5S(对氮氧化物灵敏)在主成分 1 的识别上具有重要贡献,而 W5S、W1S(对甲基类灵敏)、W2W、W1C(对芳香成分苯类灵敏)和 W1W 在主成分 2 的识别上具有重要贡献,但 W6S(对氢气、氢化物灵敏)、W3S(对长链烷烃灵敏)和 W5C(对短链烷烃灵敏)这 3 个传感器对主成分 1 和主成分 2 几乎没有贡献度。以上分析结果与图 1 雷达图结果相呼应,表明上述传感器是区分芝麻油等样品的主要传感器。由图 2 的纵、横坐标来看,主成分 1 和主成分 2 可以解释 97.92% 的样本总方差,可以充分揭示样品信息^[9]。

2.3 PCA 方法分析不同芝麻油、葵花籽油及菜籽油的电子鼻响应值

采用 PCA 方法对不同芝麻油、葵花籽油及菜籽油的分析结果见图 3。从图 3 可知,主成分 1(横坐标)的方差贡献率为 92.87%,主成分 2(纵坐标)的方差贡献率为 5.05%,合计贡献率为 97.92%,说明这两个主成分足以充分反映出芝麻油等样品的整体

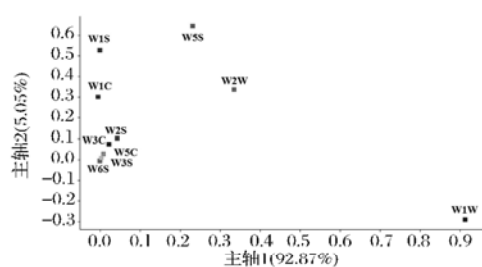


图2 芝麻油等样品电子鼻响应值的 Loadings 分析

Fig. 2 Loadings analysis of response values of electronic nose to sesame oil etc

信息,这与 Loadings 法分析结果相吻合。

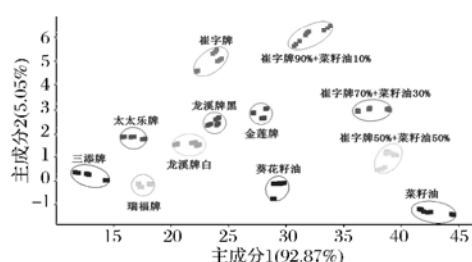


图3 不同芝麻油及葵花籽油、菜籽油的电子鼻响应值的 PCA 分析

Fig. 3 PCA analysis of response values of electronic nose to different sesame oil, sunflowerseed oil and colseed oil

从被测样品的图谱分布来看,各种品牌的芝麻油(含掺假芝麻油)与非芝麻油(葵花籽油、菜籽油)图谱区分明显,原因可能是由于样品制作原料不同,芝麻、葵花籽和菜籽油这3种油料作物本身的差别导致风味图谱的差别;7种芝麻油之间图谱区分明显,原因可能是由于原料来自不同的原产国(埃塞俄比亚、中国及乌克兰等)且不同的厂家(上海、安徽及山东等)采用不同的加工工艺(压滤、压榨及小石磨工艺)导致产品风味图谱的不同;掺假芝麻油样品图谱区分明显,且随着菜籽油掺入比例的不断升高,掺假样品图谱与菜籽油纯品图谱的距离在不断缩短,原因可能是由于芝麻油与菜籽油组成的新混合油中菜籽油的风味越来越浓厚,使得最终混合油的风味越来越接近纯菜籽油,这与研究人员通过人工鼻子嗅得的结果基本一致。以上结果表明,电子鼻对各种被试样品可以有效区分。

2.4 芝麻油等样品特征图谱的准确性验证

为验证通过 PCA 分析方法建立起来的芝麻油等样品特征图谱的准确性,实验随机选择了龙溪牌黑芝麻油、金龙鱼牌葵花籽油、崔字牌芝麻油、崔字牌芝麻油掺假菜籽油(质量比 9:1)这4类样品当做未知样

品(实为已知样品)进行电子鼻分析,结果满意,证明特征图谱可靠,结果如图4~图7所示。以图4为例,随机选择测试的未知样品为龙溪牌黑芝麻油,该样品可以通过已建立的特征图谱库自动找到其中龙溪牌黑芝麻油所在的气味区域,从而确定样品种类,实现有效鉴别。而图8为对真正未知样品“鲁花牌芝麻油”盲样考核的结果,表明未知盲样的气味无法在该特征图谱库中找到数据归属点,因此无法鉴定盲样属于何种已知类别的芝麻油、葵花籽油或菜籽油,这也从侧面证明了该特征图谱库的准确性。对“长康牌芝麻油”盲样考核的结果如图9所示,结论与图8相似。

由图4~图9结合表3可知,通过欧氏距离、马氏距离、相关性分析和判别函数法^[10]均能准确无误地鉴别上述4种已知样品,但对2个上述盲样则无法实现有效鉴别。综上所述,通过 PCA 分析建立起来的芝麻油等已知样品的特征图谱库是准确无误的。

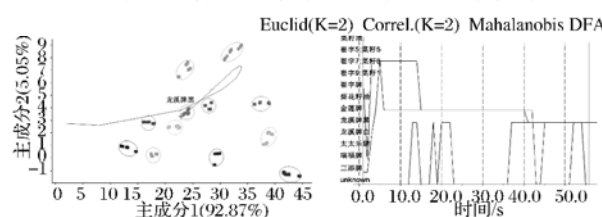


图4 龙溪牌黑芝麻油的验证结果

Fig. 4 Validation results of black sesame oil of Longxi brand

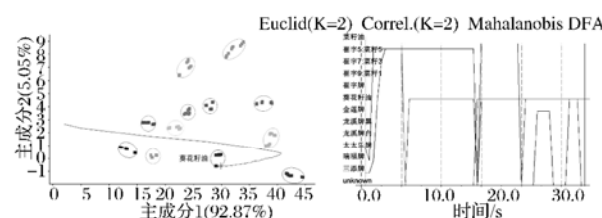


图5 金龙鱼牌葵花籽油的验证结果

Fig. 5 Validation results of sunflowerseed oil of Jinlongyu brand

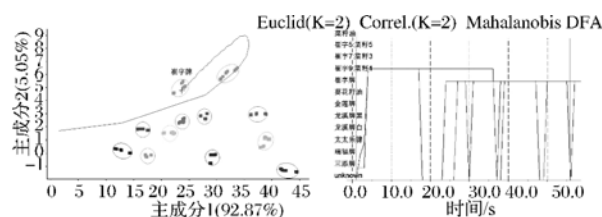


图6 崔字牌芝麻油的验证结果

Fig. 6 Validation results of sesame oil of Cuizi brand

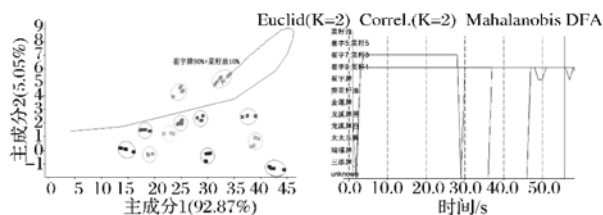


图7 崔字牌芝麻油掺假菜籽油(9:1)的验证结果
Fig. 7 Validation results of Adulterate sesame oil of Cuizi brand with colseeds oil (9:1)

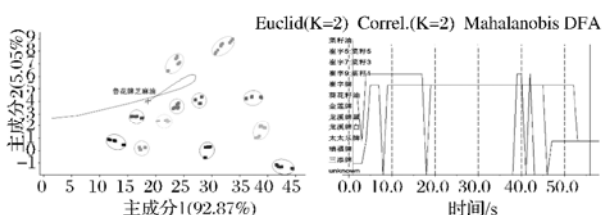


图8 鲁花牌芝麻油(盲样考核)的验证结果
Fig. 8 Validation results of sesame oil of Luhua brand (Blind sample test)

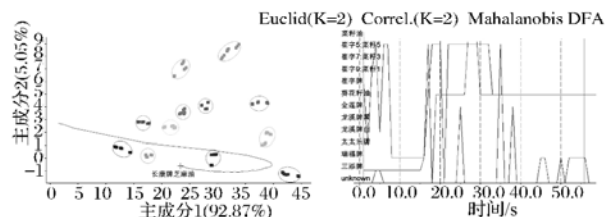


图9 长康牌芝麻油(盲样考核)的验证结果
Fig. 9 Validation results of sesame oil of Changkang brand (Blind sample test)

2.5 崔字牌小磨芝麻油中掺入不同比例菜籽油的偏最小二乘回归(PLS)分析

PLS 是一种偏多元回归分析,它是根据变量的不同权重,计算各变量的回归系数,建立回归方程^[1]。为利用电子鼻传感器响应信号对芝麻油掺假比例进行预测,本研究采用 PLS 方法将芝麻油的掺假比例与电子鼻 10 个传感器的响应值进行拟合,拟合效果通过决定系数(R^2)来判断,结果如图 10 所示。由图 10 可知,建立的 PLS 模型具有较高的相关系数,表明 PLS 模型可以很好地揭示电子鼻传感器响应信号与掺假比例之间的关系。

表3 电子鼻对芝麻油(含盲样)的判定结果

Table 3 Identification of sesame oil (Including blind sample) by electronic nose

序号	名称	判定方法			
		欧氏距离	马氏距离	相关性分析	判别函数法
1	龙溪牌黑芝麻油	6 例全部判定为龙溪牌黑芝麻油	6 例全部判定为龙溪牌黑芝麻油	6 例全部判定为龙溪牌黑芝麻油	6 例全部判定为龙溪牌黑芝麻油, 确定性分别为 99.20%、98.65%、100%、97.84%、99.23%、98.37%
2	金龙鱼牌葵花籽油	6 例全部判定为金龙鱼牌葵花籽油	6 例全部判定为金龙鱼牌葵花籽油	6 例全部判定为金龙鱼牌葵花籽油	6 例全部判定为金龙鱼牌葵花籽油, 确定性分别为 98.47%、99.56%、98.49%、98.59%、99.64%、98.84%
3	崔字牌芝麻油	6 例全部判定为崔字牌芝麻油	6 例全部判定为崔字牌芝麻油	6 例全部判定为崔字牌芝麻油	6 例全部判定为崔字牌芝麻油, 确定性分别为 99.46%、98.84%、98.13%、98.36%、98.47%、99.28%
4	崔字牌芝麻油掺假菜籽油(质量比9:1)	6 例全部判定为崔字牌芝麻油掺假菜籽油(质量比9:1)	6 例全部判定为崔字牌芝麻油掺假菜籽油(质量比9:1)	6 例全部判定为崔字牌芝麻油掺假菜籽油(质量比9:1)	6 例全部判定为崔字牌芝麻油掺假菜籽油(质量比9:1), 确定性分别为 98.32%、97.54%、99.33%、97.61%、99.47%、98.37%
5	鲁花牌芝麻油(盲样考核)	6 例全部误判为太乐牌芝麻油	6 例均无法判定, 该模型不适用	6 例全部误判为太乐牌芝麻油	6 例均无法判定, 该模型不适用
6	长康牌芝麻油(盲样考核)	6 例全部误判为金龙鱼牌葵花籽油	6 例全部误判为瑞福牌芝麻香油	6 例全部误判为金龙鱼牌葵花籽油	6 例均无法判定, 该模型不适用

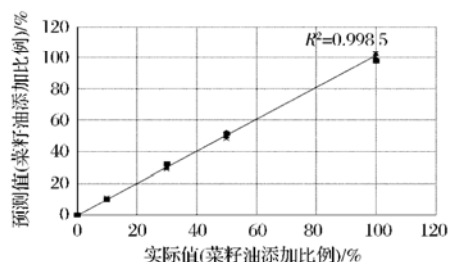


图10 PLS 线性拟合曲线
Fig. 10 PLS liner fitting curve

PLS 拟合模型除依据内部交互验证(指本研究已开展的掺假比例为 0%、10%、30%、50% 和 100% 的电子鼻实验,其中掺假比例为 30% 的 PLS 预测示范如图 11 所示)以外,还需要未参与建模的外部样品来进行验证。为此,本研究采取以崔字牌小磨芝麻油中掺入不同比例(15%、35%、45%)珍馨牌菜籽油来进行模型的验证,每个掺假比例做 3 个平行,结果如表 4 所示。由表 4 可知,通过 PLS 预测模型得到的芝麻油掺假比例的预测值与实际值之间的相对误差较

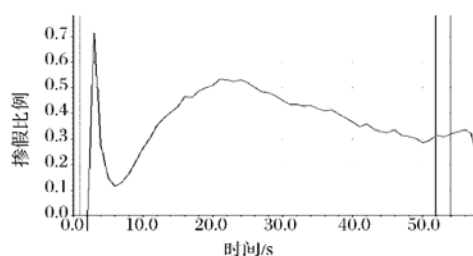


图 11 PLS 预测示范图(实际掺假比例为 30%, PLS 预测值平均为 31.59%)

Fig. 11 PLS Predicted curve (actual value: 30%, Predicted value: 31.59%)

小,分布在 0.4%~6%,表明 PLS 模型可以较好地预测崔字牌小磨芝麻油中珍馨牌菜籽油的掺入比例。

表 4 崔字牌小磨芝麻油中掺入不同比例珍馨牌菜籽油的 PLS 预测值和实际值

Table 4 Predicted value and actual value of Adulterate sesame oil of Cuizi brand with colleseed oil

掺假样品情况	掺假比例 预测值	掺假比例 实际值	相对 误差/%
崔字牌芝麻油: 珍馨牌菜籽油 (质量比 85:15)	14.1	15	6.0
	15.2		1.3
	14.7		2.0
崔字牌芝麻油: 珍馨牌菜籽油 (质量比 65:35)	34.2	35	2.4
	33.9		3.1
	35.4		1.1
崔字牌芝麻油: 珍馨牌菜籽油 (质量比 55:45)	43.9	45	2.4
	45.2		0.4
	46.4		3.1

3 结论

本研究对不同芝麻油、葵花籽油及菜籽油等 11 种样品进行了基于电子鼻传感器技术的分析鉴别,研究结论如下:(1)电子鼻传感器对芝麻油等样品有较好的响应,雷达图与 Loadings 法分析结果相一致;(2)通过 PCA 分析法建立的样品特征图谱能够有效鉴别芝麻油与非芝麻油、不同品牌芝麻油以及不同掺假比例芝麻油;(3)通过对已知样品及盲样考核,结合欧氏距离、马氏距离等分析方法验证了基于 PCA 分析所建立的芝麻油等样品的特征图谱库的准确性。(4)通过 PLS 方法建立的预测模型揭示了传感器响应信号与芝麻油掺假比例之间的关系,模型预测效果

满意。综上所述,基于电子鼻传感器的分析技术可有效识别鉴定本研究所述及的芝麻油、非芝麻油及芝麻油掺假样品,区分效果良好。该方法进一步完善后,可作为新版《芝麻油国家标准》^[12](已在 2016 年 11 月 22 日通过评定,即将送审,发布后将代替 GB8233-2008)的非标技术参考和补充,亦可用于芝麻油企业生产中的内部质量控制。

参 考 文 献

- [1] 刘馨. 芝麻油纯度检测方法的探讨 [J]. 食品与发酵科技, 2010, 46 (1): 105-106.
- [2] 唐晓丹, 杨冉, 陈晓岚, 等. 不同香型芝麻油中脂肪酸组成的研究 [J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2012, 33 (6): 62-67.
- [3] HILALI M, CHARROUF Z, SOULHI A. Detection of argan oil adulteration using quantitative campesterol GC-Analysis [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007, 84: 761-764.
- [4] 金嫫, 白丽娟, 彭小雨, 等. 采用电子鼻检测羊奶中的牛奶掺入 [J]. 食品与发酵工业, 2015, 41 (4): 165-168.
- [5] 许春华, 肖作兵, 牛云蔚, 等. 电子鼻和电子舌在果酒风味分析中的应用 [J]. 食品与发酵工业, 2011, 37 (3): 163-167.
- [6] 张井, 张维一, 李燕, 等. 基于电子鼻分析的碳酸饮料识别判定技术研究 [J]. 食品与发酵工业, 2017, 43 (5): 214-218.
- [7] 高利萍, 王俊, 崔邵庆. 不同成熟度草莓鲜榨果汁的电子鼻和电子舌检测 [J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2012, 38 (6): 715-724.
- [8] 许荣华, 张琦, 闫喜霜, 等. 电子鼻判别酱油品质及酿造酱油添加比例研究 [J]. 中国调味品, 2011, 36 (6): 41-44.
- [9] 王虎玄, 胡仲秋, 龙芳宇, 等. 苹果汁中鲁氏接合酵母早期污染的电子鼻识别研究 [J]. 农业机械学报, 2016, 47 (1): 209-214.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 芝麻油新国标将打击造假, 专家提醒: 不是越香越好 [EB/OL]. [2016-11-28]. <http://money.163.com/16/1128/12/C6V64HV5002580S6.html>.

(下转第 249 页)

Taste characterization of commercial light soy sauce by electronic tongue analysis

WANG Dan-dan¹, LING Xia², WANG Nian¹, ZHANG Run-jie¹,
DU Tian-yu¹, GUO Zhuang^{1*}

1 (Northwest Hubei Research Institute of Traditional Fermented Food, College of Chemical Engineering and

Food Science, Hu Bei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China)

2 (Xiangyang Institute of Food and Drug Supervision, Xiangyang 441053, China)

ABSTRACT In this paper, the taste profile characterizations of commercial light soy sauce were studied by electronic tongue and multivariate statistics. The results showed that there were greater differences in sourness and saltiness index among commercial light soy sauce, but aftertaste-A and aftertaste-B show the opposite trend. Cluster analysis showed all samples could be divided into two clusters based on taste profile, and sourness and umami were identified by redundancy analysis (RDA) as key variables significantly associated with the taste profile difference. The composition of organic acid in light soy sauce samples were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) method, and the results indicated that there were significant differences in the content of oxalic acid ($P < 0.05$). Therefore, we concluded that the content of oxalic acid had certain negative influence to the taste of light soy sauce.

Key words light soy sauce; electronic tongue; high performance liquid chromatography; quality evaluation

(上接第 243 页)

Research on brand and adulteration identification of sesame oil by electronic nose analysis

ZHANG Jing¹, ZHANG Wei-yi¹, XU Jing¹, TENG Huan-yong¹, SU Feng-xian¹,
WANG Liang¹, CHEN Yi¹, XIE Shi-bing^{1*}, XUE Chang-hu²

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 To investigate the feasibility of utilizing electronic nose in analysis of discrimination brand and adulterate of sesame oil. Methods: Pure sesame oil and different adulterated proportion of sesame oil were analyzed by electronic nose. The data were analyzed by PCA and PLS etc. Results: The radar graph and loading analysis proved that electronic nose sensor had excellent response signals. The feature map established by PCA could identify samples effectively. PLS model could predicate adulterated proportion of sesame oil. Conclusion: The electronic nose analysis technology could be regarded as non-standard technology in identifying the discrimination brand and adulteration of sesame oil.

Key words electronic nose; sesame oil; brand discrimination; authentic identification