

基于电子鼻技术鉴别蜂蜜掺入果葡糖水的研究

Adulteration detection of honey based on Electronic Nose

贾洪锋 邓红 梁爱华

JIA Hong-feng DENG Hong LIANG Ai-hua

(四川旅游学院食品科学系, 四川 成都 610100)

(Department of Food Science, Sichuan Tourism University, Chengdu, Sichuan 610100, China)

摘要:采用电子鼻对掺假蜂蜜样品进行分析,对所获得的数据进行主成分分析和偏最小二乘回归分析,对掺假蜂蜜样品建立了偏最小二乘回归分析预测模型。结果表明:电子鼻响应信号和果葡糖水掺入比例之间有很好的相关性(决定系数 R^2 为 0.980 3),偏最小二乘回归分析模型预测误差均 $\leq 8\%$ (掺入比例 20%~70%)。试验证明当果葡糖水掺入比例较高时,电子鼻可用于掺假蜂蜜的识别。

关键词:电子鼻;蜂蜜;果糖;葡萄糖;掺假;农产品

Abstract:An electronic nose was used to analyze adulterated honey samples. The response signals were analyzed by principal component analysis (PCA) and partial least-squares analysis (PLS). PLS model was used to predict adulterated ratio of fructose and glucose in honey samples. The results indicated that coefficient of determination between sensors response signals and the ratio of fructose and glucose of PLS model was 0.980 3. The prediction error of PLS model was within 8% (the adulterated ratio of fructose and glucose from 20% to 70%). It was proved that electronic nose could be applied in honey discrimination when it was adulterated with high content of fructose and glucose.

Keywords:electronic nose; honey; fructose; glucose; adulteration; agricultural products

电子鼻具有类似鼻子的功能,是利用气体传感器阵列的响应曲线来识别气味的电子系统,能给予样品中挥发成分的整体信息,也就是“指纹数据”^[1]。电子鼻现已成功应用于肉类^[2]、油脂^[3]、茶叶^[4]、醋^[5]、酒^[6]、调味品^[1]等多种食品的检测分析中。

蜂蜜是蜜蜂采集植物的花蜜、分泌物或蜜露,与自身分泌物混合后,经充分酿造而成的天然甜味物质^[7]。因为蜂蜜的主要成分是水 and 糖类(主要为果糖和葡萄糖^[7,8]),所以,一

些不法商贩通过添加蔗糖、葡萄糖、果葡糖浆等方式生产掺假蜂蜜,欺骗消费者。关于蜂蜜品质分析和掺假鉴别的方法主要有感官识别、理化检测、色谱法、稳定碳同位素比率法、差示扫描量热法、光谱法、酶法等方法^[9]。电子鼻作为一种简便快速、对样品无破坏性的检测方法,在蜂蜜的鉴别中已有相关报道,徐贤等^[10]测定了不同品种(油菜蜜、洋槐蜜、椴树蜜)和不同类型(天然原料蜜、加工成熟蜜、天然成熟蜜)共 9 种蜂蜜的理化指标和多酚类物质含量,并采集其电子鼻信息。结果表明:常规指标可以对不同品种的蜂蜜进行分类识别;电子鼻技术可以对不同类型的蜂蜜进行分类识别;二者数据融合之后可以对蜂蜜进行分类识别;电子鼻信息与蜂蜜的水分含量、可溶性固形物含量相关性较好。常规指标和电子鼻信息可以用来分类识别不同种类的蜂蜜。但是并未将电子鼻用于蜂蜜的掺假识别。本研究拟将电子鼻用于果糖和葡萄糖掺假蜂蜜的识别中,旨在为蜂蜜的掺假识别提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材 料

洋槐蜂蜜:由四川省农业厅蜂产品中心提供;
果糖:纯度 $\geq 99\%$,美国 Sigma-Aldrich 公司;
葡萄糖:分析纯,成都市科隆化学品有限公司。

1.2 仪 器

电子鼻(带 Alpha SOFT V12 软件):FOX 4000 型,法国 Alpha MOS 公司;

电子天平(0.1 mg):FA1104 型,上海舜宇恒平科学仪器有限公司。

1.3 方 法

1.3.1 样品准备 掺假蜂蜜样品的制备:采用在洋槐蜂蜜中加入不同比例的果葡糖水(果糖和葡萄糖含量为 80.2%,其中果糖与葡萄糖的比例为 38:31)^[11]。蜂蜜中掺入的果葡糖水比例分别为 0%,3%,5%,10%,20%,30%,40%,

基金项目:四川省教育厅科研项目(编号:12ZB101)

作者简介:贾洪锋(1981-),男,四川旅游学院讲师,硕士。

E-mail:jiahongfeng_cq@163.com

通讯作者:邓红

收稿日期:2014-08-13

50%,60%,70%,见表1。

样品制备好后,称取2g装入10mL样品瓶中,加盖密封。顶空加热5min(加热温度50℃),用进样针吸取顶空气体0.25mL进行电子鼻分析。电子鼻检测载气(合成干燥空气)流速150mL/min,数据采集时间120s,延滞时间300s。

表1 掺假蜂蜜样品

Table 1 Honey samples adulterated with fructose and glucose

编号	样品	果葡糖水掺入比例 (质量分数)/%
A	纯蜂蜜	0
B	掺假蜂蜜	3
C	掺假蜂蜜	5
D	掺假蜂蜜	10
E	掺假蜂蜜	20
F	掺假蜂蜜	30
G	掺假蜂蜜	40
H	掺假蜂蜜	50
I	掺假蜂蜜	60
J	掺假蜂蜜	70

1.3.2 传感器信号分析 在检测过程中,电子鼻的18个传感器同时进行检测,每个样品共采集120s,以每个传感器的最大响应强度值进行数据统计分析。每个样品重复4次。

1.3.3 数据分析方法 根据传感器采集的原始数据,采用电子鼻自带的Alpha SOFT V12软件分别进行主成分分析(principal component analysis,PCA)和偏最小二乘回归分析(partial least-squares analysis,PLS)。作图软件为“电子鼻自带的Alpha SOFT V12软件”。

2 结果与分析

2.1 掺假蜂蜜样品的主成分分析

PCA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,最后在PCA图上显示主要的两维图。横、纵坐标分别表示在PCA转换中得到的第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)的贡献率(或权重),贡献率越大,说明主成分可以较好地反映原来多指标的信息^[12]。由图1可知,第一主成分和第二主成分的总贡献率为99.8853,足以收集特征性信息。

在图1中,掺入不同比例果葡糖水的样品分别聚类在PCA图中的不同区域,相互之间能够区分开。从总体上来讲,随着果葡糖水掺入比例的增大,掺假样品在图中呈现一定的规律分布,沿着图中箭头所示的方向,样品中果葡糖水的掺入比例逐渐增加。但是,从图1也可以看出,虽然未掺入果葡糖水的样品A与其他样品之间区分明显,但是,样品A和样品E与总体分布趋势不符合,规律性不强。当果葡糖

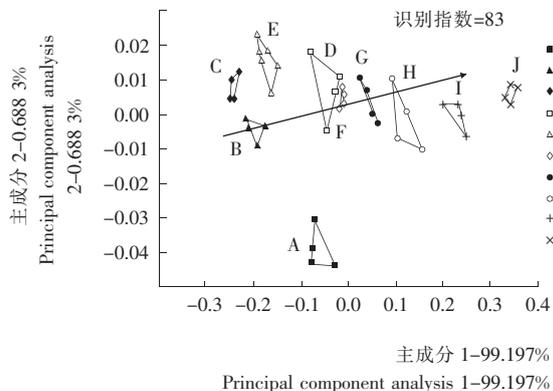


图1 不同样品的PCA图

Figure 1 PCA chart of different samples

水掺入比例较高($\geq 30\%$,样品F)时,样品的这种规律分布趋势比较明显,说明电子鼻的区分效果更好。这可能是由于果葡糖水掺入比例越高,对蜂蜜样品的气味影响越大。

2.2 掺假蜂蜜样品的偏最小二乘回归分析

从2.1的分析可以看出,未掺入果葡糖水的样品A虽然与掺入果葡糖水其他样品之间差异非常明显,但其与总体规律有一定的不符,所以在进行偏最小二乘回归分析时,不考虑样品A。以B、C、D、E、F、G、H、I和J 9个样品为对象,以传感器响应值为自变量,以果葡糖水掺入比例为拟合目标值进行曲线拟合,结果见图2和表2。拟合的相关系数为0.9803,拟合效果良好。

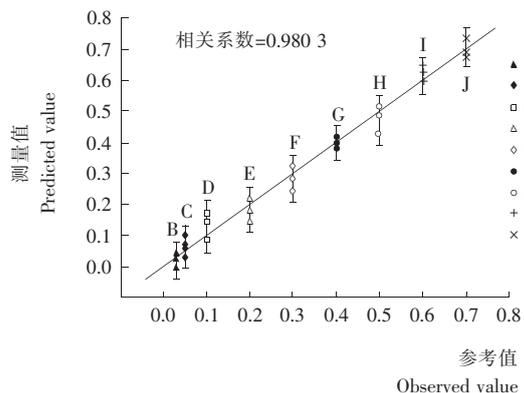


图2 果葡糖水掺入比例的PLS预测

Figure 2 PLS model of honey samples adulterated with different ratio of fructose and glucose

由表2可知,当果葡糖水掺入比例较低($\leq 10\%$)时,PLS模型的预测值和实测值之间的相对误差较大($\geq 22.0\%$);掺入比例 $\geq 20\%$ 时,相对误差 $\leq 8.0\%$;而掺入比例 ≥ 40 ,相对误差 $\leq 4.8\%$ 。说明当掺入比例较高时,PLS模型能够很好地预测掺假蜂蜜中的果葡糖水掺入比例。这一结果与PCA分析中,当果葡糖水掺入比例较低时,样品间分布的规律性不强具有一定的相似性。

表 2 果葡糖水掺入比例的预测值和实测值

Table 2 Predicted value and observed value of adulterated ratio of fructose and glucose

样品 (果葡糖水: 蜂蜜, $m:m$)	掺入比例 实测值	掺入比例 预测值	相对误差/ %
B(3:97)	0.03	0.023 4	22.0
C(5:95)	0.05	0.063 5	27.0
D(10:90)	0.10	0.143	43.0
E(20:80)	0.20	0.184	8.0
F(30:70)	0.30	0.281	6.3
G(40:60)	0.40	0.394	1.5
H(50:50)	0.50	0.476	4.8
I(60:40)	0.60	0.616	2.7
J(70:30)	0.70	0.699	0.1

3 结论

(1) 电子鼻能够区分掺入不同比例果葡糖水的掺假蜂蜜样品。采用主成分分析时,随着果葡糖水掺入比例的增加,样品在总体上呈现一定的规律分布,尤其是当果葡糖水掺入比例 $\geq 30\%$ 时,样品的这种规律分布趋势比较明显。

(2) 对果葡糖水掺入比例为 $3\% \sim 70\%$ 的掺假蜂蜜样品进行 PLS 分析,电子鼻响应信号和果葡糖水掺入比例之间有很好的相关性(决定系数 R^2 为 0.980 3)。掺入比例 $\geq 20\%$ 时,相对误差 $\leq 8.0\%$;而掺入比例 ≥ 40 ,相对误差 $\leq 4.8\%$ 。说明当掺入比例较高时,PLS 模型能够很好地预测掺假蜂蜜中的果葡糖水掺入比例。

(3) 电子鼻可以用于掺假蜂蜜(掺入果葡糖水)的识别,但是本研究的结果,尤其是偏最小二乘回归分析结果表明,只有当果葡糖水掺入比例较高时,其区分和识别的准确性才更好,而掺入比例较低时,试验结果的相对误差较大,结果会不准确。这可能是由于果葡糖水掺入比例越高,对蜂蜜样品的气味影响越大,而掺入比例越低,则对气味的影响就越小。

参考文献

- 1 贾洪锋,何江红,袁新宇,等. 电子鼻在不同豆瓣产品识别中的应用[J]. 食品科学,2011,32(12):178~182.
- 2 贾洪锋,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 Min Hee Park, Min Kyu Jeong, JuDong Yeo, et al. Application of solid phase-microextraction(SPME) and electronic nose techniques to differentiate volatiles of sesame oils prepared with diverse roasting conditions[J]. Journal of Food Science, 2011, 76(1): 80~88.
- 4 Torri L, Rinaldi M, Chiavaro E. Electronic nose evaluation of volatile emission of Chinese teas: from leaves to infusions[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2014, 49(5): 1 315~1 323.
- 5 Guan Bin-bin, Zhao Jie-wen, Lin Hao, et al. Characterization of volatile organic compounds of vinegars with novel electronic nose system combined with multivariate analysis[J]. Food Analytical Methods, 2014, 7(5): 1 073~1 082.
- 6 Liu Ming, Han Xiao-min, Tu Kang, et al. Application of electronic nose in Chinese spirits quality control and flavour assessment[J]. Food Control, 2012, 26(2): 564~570.
- 7 中华人民共和国卫生部. GB 14963—2011 食品安全国家标准 蜂蜜[S]. 北京:中国标准出版社,2011.
- 8 李水芳,朱向荣,单杨,等. 中/近红外光谱技术结合化学计量学在蜂蜜快速检测中的应用研究进展[J]. 食品与机械,2009,25(5): 121~125.
- 9 雷鸣. 六种单花种蜂蜜掺假情况的分析检测研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2013.
- 10 徐贤,顾振宇. 基于常规指标和电子鼻技术对不同种类蜂蜜的鉴别[C]//中国食品科学技术学会. 中国食品科学技术学会第十一届年会论文摘要集. 杭州:[出版者不详], 2014:444~445.
- 11 屠振华,朱大洲,籍保平,等. 基于近红外光谱技术的蜂蜜掺假识别[J]. 农业工程学报,2011,27(11):382~387.
- 12 贾洪锋,梁爱华,何江红,等. 电子舌对啤酒的区分识别研究[J]. 食品科学,2011,32(24):252~255.

信息窗

美国研究员称调整酒发酵素基因可解决宿醉问题

中新网 3 月 18 日电 据台湾“中广新闻网”18 日报道,美国研究人员正在研发一种所谓“好的基因改造食品”,可以避免喝酒后,第 2 天早上头疼。

伊利诺伊大学研究人员表示,酒的第二阶段发酵会让酒变得香醇顺口。不过,这一段被称作苹果乳酸的发酵会产生一些有毒副产品。而这些副产品就是让人酒后头疼的元凶。

研究人员调整发酵素的基因,让酵素只会引起发酵而不会制造出不良副产品。

研究人员强调,基因被改造过的酵素可以保存酒有益身体的成分,去掉对身体不好的副产品。研究人员还强调,这项产品也可以应用到其他需要发酵的食物,譬如面包或是酸菜上。

(来源:www.foodmate.net)