

电子舌对掺入果葡糖浆掺假蜂蜜的识别

Adulteration detection of honey based on electronic tongue

贾洪锋 李维 段丽丽 何莲 邓红

JIA Hong-feng LI Wei DUAN Li-li HE Lian DENG Hong

(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:采用电子舌对不同蜂蜜以及掺入果葡糖浆的蜂蜜样品进行测定,对所获得的数据进行主成分分析、判别因子分析和偏最小二乘回归分析。结果表明:电子舌能够区分不同蜂蜜样品和掺假蜂蜜样品(果葡糖浆掺入比例 $\geq 5\%$);对掺假蜂蜜样品建立了偏最小二乘回归分析预测模型,电子舌响应信号和果葡糖浆掺入比例之间有很好的相关性(决定系数 R^2 为 0.992 0),偏最小二乘回归分析模型预测误差均 $\leq 5\%$ (掺入比例为 $10\% \sim 70\%$)。试验证明电子舌可用于掺入果葡糖浆的掺假蜂蜜的识别。

关键词:电子舌;蜂蜜;果葡糖浆;掺假

Abstract: An electronic tongue was used to analyze unadulterated and adulterated honey samples. The response signals were analyzed by principal component analysis (PCA), discriminant factor analysis (DFA) and partial least-squares analysis (PLS). The results indicated that electronic tongue could recognize unadulterated and adulterated honey samples (the adulterated ratio of high fructose syrup was above 5%). Coefficient of determination between sensors response signals and the ratio of high fructose syrup of PLS model was 0.992 0. The prediction error of PLS model was within 5% (the adulterated ratio of high fructose syrup was between 10% to 70%). It was proved that electronic tongue could be applied in honey discrimination.

Keywords: electronic tongue; honey; high fructose syrup; adulteration

蜂蜜主要成分是水 and 糖类(果糖和葡萄糖含量不低于 60 g/100 g)^[1],所以,蜂蜜是一种极易掺假的食物。常见的掺假方式是加入蔗糖、葡萄糖、果葡糖浆、人工转化糖、淀粉、食盐、饴糖、羧甲基纤维素钠、色素和香精等^[2]。

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,四川旅游学院副教授,硕士。
E-mail: jiahongfeng_cq@163.com

通讯作者:邓红
收稿日期:2015-03-02

近年来,许多研究者^[3-8]进行了蜂蜜品质识别方面的研究。尤其是对掺假蜂蜜(掺入果葡糖浆等)识别和检测方法的研究,主要采用光谱法^[9,10]、稳定性碳同位素比值($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)法^[11]、色谱分析法^[12,13]、淀粉酶活性测定^[14]、核磁共振法^[15]、电化学分析法^[16]和电子鼻分析法^[17]等。这些方法往往需要进行样品的制备和前处理,或者分析时间比较长。

电子舌是一种快速、简单、对样品不存在破坏的分析方法,在油脂^[18]、肉类^[19]、酒^[20]、乳^[21]、鸡汤^[22]等食品的掺假识别方面显示出较好的效果,具有良好的应用前景,但是在蜂蜜掺假识别中还未见报道。本研究拟采用电子舌对蜂蜜以及掺入果葡糖浆的掺假蜂蜜样品进行测定,旨在考察电子舌对蜂蜜样品的区分能力,为电子舌在蜂蜜快速检测和掺假识别中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

蜂蜜(表 1):购于四川省农业厅蜂产品中心;
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。

表 1 蜂蜜样品
Table 1 Samples

编号	样品	编号	样品
1	洋槐蜂蜜 1	4	洋槐蜂蜜 2
2	枸杞花蜂蜜	5	枇杷蜂蜜
3	枣花蜂蜜	6	紫云英蜂蜜

1.2 仪器

电子舌: α -ASTREE 型,7 个化学传感器阵列和一个 Ag/AgCl 参比电极,法国 Alpha MOS 公司;
Astree II 软件:法国 Alpha MOS 公司;
电子天平:AUW220D 型,日本岛津公司;
超纯水机:UPH-I-10T 型,成都优普电子产品有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品准备 以浓度为 80.2%的果葡糖浆(果糖与葡萄糖的质量比为 38 : 31)^[9],按照不同质量分数掺入 1 号蜂蜜中得到掺假蜂蜜样品(表 2)。称取 10 g 各样品,用超纯水溶解后,定容至 100 mL,取 80 mL 进行电子舌分析(现配现测)。

表 2 掺假蜂蜜样品

Table 2 Honey samples adulterated with high fructose syrup

编号	样品	果葡糖浆掺入比例 (质量分数)/%
A	纯蜂蜜(1 号样品)	0
B	掺假蜂蜜	3
C	掺假蜂蜜	5
D	掺假蜂蜜	10
E	掺假蜂蜜	30
F	掺假蜂蜜	40
G	掺假蜂蜜	60
H	掺假蜂蜜	70
未知样品 1	掺假蜂蜜	20
未知样品 2	掺假蜂蜜	45

1.3.2 传感器信号分析 电子舌的 7 个传感器在检测每一个样品时共采集 120 s。在进行数据分析与处理时,采用第 120 秒所得的稳定数据作为输出值进行分析,每个样品 4 个重复。

1.3.3 数据分析方法 根据传感器采集的原始数据,分别采用主成分分析(principal component analysis,PCA)、判别因子分析(discriminant factor analysis,DFA)和偏最小二乘回归分析(partial least-squares analysis,PLS)进行分析。

2 结果与分析

2.1 蜂蜜样品的识别

2.1.1 主成分分析(PCA) 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 图上显示主要的二维图。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^[20]。

由图 1 可知,不同蜂蜜样品分别聚类在 PCA 图中的不同区域,其中,1、2、4 和 6 号样品相互之间能够很好地区分;3 和 5 号样品之间相互重叠,不能区分,这可能是由于电子舌传感器是对某类物质或多种物质有响应,而 3 和 5 号样品中的物质类别(而不是具体的物质组成)可能比较相似。电子舌能够很好地区分洋槐蜂蜜、枸杞花蜂蜜和紫云英蜂蜜,但不能区分枣花蜂蜜和枇杷蜂蜜;1、4 号同为洋槐蜂蜜,但由于产地不同,其蜂蜜中的水溶性成分存在一定的差异,在图 1 中两者未表现出相似性,能够很好地区分。

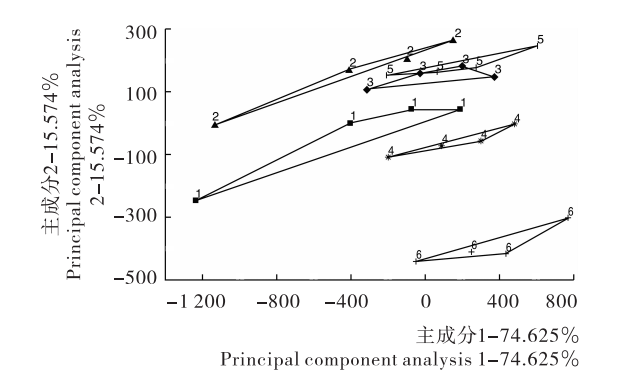


图 1 不同蜂蜜样品的 PCA 图

Figure 1 PCA chart of different honey samples

2.1.2 判别因子分析(DFA) DFA 是一种通过重新组合传感器数据来优化区分性的分类技术,其目的是使各组间的重心距离最大且保证组内差异最小,在充分保存现有信息的前提下,使同类数据间的差异性尽量缩小,不同类数据间的差异尽量扩大^[20]。

与图 1 相比,图 2 中样品间的区分程度更好,在图 1 中相互重叠的 3 和 5 号两个样品,能够很好地区分。说明电子舌结合 DFA 分析能够很好地区分不同蜜源的蜂蜜样品,而且与 PCA 分析结果相似的是不同产地的洋槐蜂蜜样品在图 2 中也并未表现出相似的聚类分布。

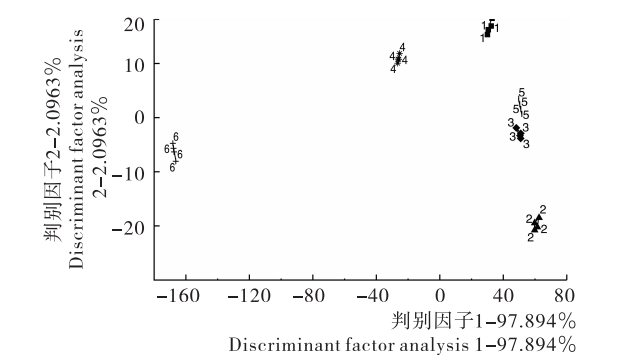


图 2 不同蜂蜜样品的 DFA 图

Figure 2 DFA chart of different honey samples

2.2 掺假蜂蜜样品的识别

图 3 为掺假蜂蜜样品的主成分分析和判别因子分析图。在图 3(a)中,掺假样品随着果葡糖浆掺入比例的增大而沿着箭头所示方向呈现规律分布,当果葡糖浆掺入比例较低($\leq 10\%$)时,样品(A、B、C 和 D)之间发生重叠,不能区分;而掺入比例较高($\geq 30\%$)时,样品(E、F、G 和 H)之间能够很好地区分,且规律性更强。

在图 3(b)中,各掺假样品相互之间能够完全分开,沿着图中箭头所示的方向,掺入比例依次增大。当果葡糖浆掺入比例较低($\leq 10\%$)时,样品(A、B、C 和 D)之间虽能够区分,但较为接近;而掺入比例较高($\geq 30\%$)时,样品(E、F、G 和 H)之间的区分效果较好。

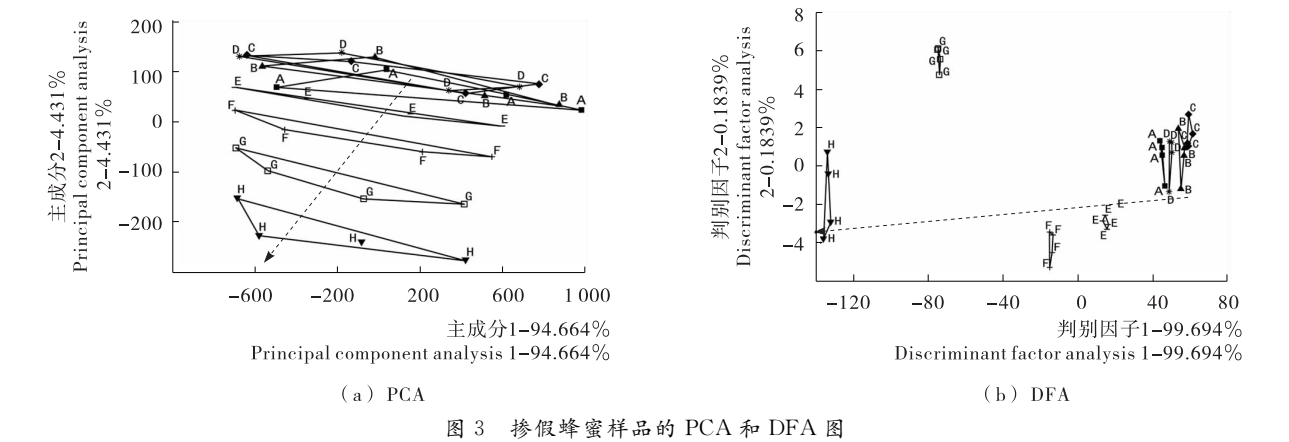


图 3 掺假蜂蜜样品的 PCA 和 DFA 图

Figure 3 PCA and DFA chart of honey samples adulterated with high fructose syrup

由图 3 可知,电子舌能够区分掺入果葡糖浆的蜂蜜样品。当掺入比例较低($\leq 10\%$)时,对样品的区分效果不太理想。特别是当果葡糖浆掺入比例 $\leq 3\%$ 时,在图 3(a)中,A 和 B 两个样品的分布与图中箭头所示的变化趋势相反。因此,当果葡糖浆掺入比例较低时,电子舌的区分效果不好,反之,区分效果较为理想。

2.3 掺假蜂蜜样品的偏最小二乘回归分析

通过 2.2 的分析,在进行偏最小二乘回归分析时,去除区分效果不理想的 A 和 B 两个样品。以 C、D、E、F、G 和 H 6 个样品为对象,以传感器响应值为自变量,以果葡糖浆掺入比例为拟合目标值进行曲线拟合,结果见图 4 和表 3。拟合的相关系数为 0.992 0,拟合效果良好。

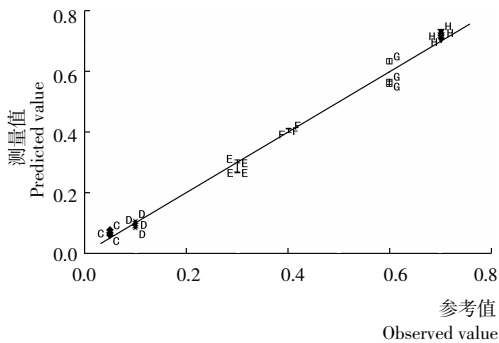


图 4 果葡糖浆掺入比例的 PLS 预测

Figure 4 PLS model of honey samples adulterated with different ratio of high fructose syrup

由表 3 可知,当果葡糖浆掺入比例较低(5%)时,PLS 模型的预测值和实测值之间的相对误差较大(32.60%),当掺入比例为 10%~70%时,相对误差均 $\leq 5\%$ 。同时,制备两个未知样品对模型进行验证,结果表明 PLS 模型的预测值和实测值较为吻合,相对误差 $\leq 4.5\%$ 。说明 PLS 模型能够很好地预测蜂蜜中的果葡糖浆掺入比例,可以用于掺假蜂蜜的识别。

3 结论

本研究采用电子舌对不同蜂蜜样品和掺入果葡糖浆的掺假蜂蜜样品进行分析,并对所获得的数据进行 PCA、DFA

表 3 果葡糖浆掺入比例的预测

Table 3 Predicted value and observed value of adulterated ratio of high fructose syrup

样品(果葡糖浆:蜂蜜, $m:m$)	实测值	预测值	相对误差/%
C(5:95)	0.05	0.066 3	32.60
D(10:90)	0.10	0.095 5	4.50
E(30:70)	0.30	0.285 0	5.00
F(40:60)	0.40	0.410 0	2.50
G(60:40)	0.60	0.580 0	3.33
H(70:30)	0.70	0.714 0	2.00
未知样品 1(20:80)	0.20	0.191 0	4.50
未知样品 2(45:55)	0.45	0.433 0	3.78

和 PLS 分析。试验结果表明,对本研究中所选用的不同蜂蜜样品,电子舌可以进行识别和区分。同时,当掺假蜂蜜中果葡糖浆掺入比例为 5%~70%时,电子舌能够识别掺假蜂蜜样品,区分效果比较理想。当掺入比例在 10%~70%时,PLS 模型预测误差均 $\leq 5\%$ 。试验表明电子舌可用于对本研究中所选用蜂蜜的掺假方法和方式的掺伪识别。

在本研究中所采用的条件下,电子舌表现出较好的效果,但是本研究中所选用的蜂蜜样品数量较少,掺假的方式也较单一。在以后的研究中可增加蜂蜜样品的种类和数量,以及增加蜂蜜掺假的方式和方法,从而提高电子舌识别的准确性,扩大电子舌在蜂蜜样品识别中的应用范围。

参考文献

1 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.

2 袁玉伟,张志恒,叶雪珠,等. 蜂蜜掺假鉴别技术的研究进展与对策建议[J]. 食品科学,2010,31(9):318~322.

3 李水芳,单杨,朱向荣,等. 近红外光谱结合化学计量学方法检测蜂蜜产地[J]. 农业工程报,2011,27(8):350~354.

4 Gilberto J P, Luciana P R, David D J, et al. Brazilian honey samples evaluated by physical-chemical and carbon isotope ratio anal-

ysis[J]. Journal of Agricultural Research and Bee World, 2008, 47(1):87~88.

5 Benedetti S, Mannino S, Sabatini A G, et al. Electronic nose and neural network use for the classification of honey[J]. Apidologie, 2004, 35(4):397~402.

6 Jagdish C T, Joseph M K I. Floral classification of honey using mid-infrared spectroscopy and surface acoustic wave based z-Nose sensor[J]. J. Agric. Food Chem., 2005, 53(18):6 955~6 966.

7 Katarina B, Jozef Š. New Criterion for Evaluation of Honey Quantification of Royal Jelly Protein Apalbumin 1 in Honey by ELISA[J]. J. Agric. Food Chem., 2010, 58(15):8 776 ~ 8 781.

8 Mannaş D, Altuğ T. SPME/GC/MS and sensory flavour profile analysis for estimation of authenticity of thyme honey[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2007, 42(2): 133~138.

9 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.

10 Mishra S, Kamboj U, Kaur H, et al. Detection of jaggery syrup in honey using near-infrared spectroscopy [J]. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 2010, 61(3):306~315.

11 Simsek A, Bilsel M, Goren A C. ¹³C/¹²C pattern of honey from Turkey and determination of adulteration in commercially available honey samples using EA-IRMS[J]. Food Chemistry, 2012, 130(4):1 115~1 121.

12 Ruiz-matute A I, Soria A C, Martinez-castro, et al. A new methodology based on GC—MS to detect honey adulteration with commercial syrups[J]. J. Agric. Food Chem., 2007, 55(18):7 264~7 269.

13 Ruiz-matute A I, Rodríguez-sánchez S, Sanz M L, et al. Detection of adulterations of honey with high fructose syrups from inulin by GC analysis[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2010, 23(3):273~276.

14 李军生,何仁,江权桢,等. 蜂蜜淀粉酶在鉴别蜂蜜掺假中的应用研究[J]. 食品科学, 2004, 25(10):59~62.

15 Bertelli D, Lolli M, Papotti G, et al. Detection of honey adulteration by sugar syrups using one-dimensional and two-dimensional high-resolution nuclear magnetic resonance[J]. J. Agric. Food Chem., 2010, 58(15):8 495~8 501.

16 Guo Wen-chuan, Liu Yi, Zhu Xin-hua, et al. Dielectric properties of honey adulterated with sucrose syrup[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 107(1):1~7.

17 Veraverbeke E A, Irudayaraj J, Lammertyn J, et al. Fast aroma profiling to detect invert sugar adulteration with zNose™ [J]. J. Sci. Food Agric., 2005, 85(2):243~250.

18 张航,赵松林,陈卫军,等. 电子舌传感器快速检测油茶籽油中掺杂棕榈油[J]. 食品科学, 2013, 34(14):218~222.

19 田晓静,王俊,崔绍庆. 羊肉纯度电子舌快速检测方法[J]. 农业工程学报, 2013, 29(20):255~262.

20 贾洪锋,梁爱华,何江红,等. 电子舌对啤酒的区识别别研究[J]. 食品科学, 2011, 32(24):252~255.

21 Dias L A, Peres A M, Veloso A C A, et al. An electronic tongue taste evaluation: Identification of goat milk adulteration with bovine milk [J]. Sensors and Actuators, B. Chemical, 2009, 136(1):209~217.

22 曹仲文,张晓燕,周晓燕. 电子舌对鸡汤和人工勾兑高汤及其混合样品的识别[J]. 食品与机械, 2015, 31(1):14~17.

(上接第 37 页)

食用菌水解酶 A02、纤维素酶、中性蛋白酶、木瓜蛋白酶、风味蛋白酶对白灵菇预煮液的酶解效果,得出风味蛋白酶酶解效果最好。风味蛋白酶提高了白灵菇预煮液的游离氨基酸和可溶性糖含量,同时使预煮液更加清澈、透亮,可为提高其加工产品质量提供参考。

参考文献

1 赵占军,张勇,李毅,等. 白灵菇生理生化研究进展[J]. 山西农业科学, 2012, 40(3): 292~294.

2 薛淑静,李露,关键,等. 白灵菇预煮液主要营养与风味分析评价[J]. 农产品加工, 2013(10): 81~83.

3 胡清秀,邓华平. 百灵侧耳栽培技术的研究[J]. 食用菌学报, 2001, 8(4): 38~42.

4 杨海燕,张照红,谭惠林,等. 阿魏菇乙醇提取对 S(180)对小鼠免疫功能的影响[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(7): 43~45.

5 郑桂春,李凤翔,崔喜江,等. 平菇杀青液的加工利用二例[J]. 河北农业科技, 1990(10): 25.

6 Biekman E S A, Kroese-Hoedeman H I, Schijvens E P H M. Loss of solutes during blanching of mushrooms (Agaricus bisporus) as a result of shrinkage and extraction[J]. Journal of Food

Engineering, 1996(28): 139~152.

7 刘才江,周兴光. 蘑菇浸膏和蘑菇酱油生产技术[J]. 食品科学, 1988(8): 62~63.

8 赵瑞英,郭素贤. 蘑菇调味品的加工[J]. 蔬菜, 2009(2): 26.

9 赵世萍,文有林,肖倬殷,等. 蘑菇预煮水的综合利用[J]. 四川医学院学报, 1977(1): 30~34.

10 薛淑静,李露,关键,等. 利用白灵菇副产物加工沙拉酱工艺配方研究[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2011, 29(6): 37~38.

11 公丽艳,孟宪军,刘乃侨,等. 基于主成分与聚类分析的苹果加工品质评价[J]. 农业工程学报, 2014, 30(13): 276~285.

12 郭建华,郭宏文,邹东恢,等. 白酒酒醅发酵过程中酶活与酯类生成的相关性分析与主成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2003, 39(11): 44~49.

13 于秀林,任雪松. 多元统计分析[M]. 北京: 中国统计出版社, 1998: 154.

14 Xu Zi-xiang, Zhou De-yun, Luo Yi-ran. Fuzzy neural network based on principal component[J]. Computer Engineering and Applications, 2006, 42(5): 34~36.

15 于筑红,王知松,郑文宇,等. 不同包装条件下辣椒风味化合物的主成分分析[J]. 中国食品学报, 2014, 14(1): 285~292.