DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2015.06.020

电子舌在鲜榨橙汁掺假识别中的应用研究

Recognition of fresh orange juice adulteration by electronic tongue

张　淼　　贾洪锋　　李燮昕　王　熙

ZHANG Miao　JIA Hong-feng　LI Xie-xin　WANG Xi

(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:在鲜榨橙汁中分别添加不同比例的橙汁饮料,采用电子舌检测技术对其口味进行识别,对传感器所获得的响应信号进行主成分分析(PCA)、辨别因子分析(DFA)和偏最小二乘回归分析(PLS)。与 PCA 相比,DFA 对样品的区分效果更好,随着掺假比例的增加,样品分布呈现一定的规律性;PLS 分析法显示:橙汁饮料的不同掺入比例与电子舌响应信号有较好的相关性,相关系数为 0.963 8;PLS 模型预测误差值在 1.85%～2.20%。证明电子舌技术能够有效的用于鲜榨橙汁掺假的鉴别。

关键词:鲜榨橙汁;电子舌;掺假;区分

Abstract: The recognition of adulteration in fresh orange juice was performed by electronic tongue system. The raw data were analyzed by using principal component analysis (PCA), discriminant fact analysis (DFA) and partial least-squares analysis (PLS). DFA was more competent than PCA in distinguishing effect. It appeared regularity with the increasing proportion of adulterated samples. It had a high correlation between electronic tongue sensors' response signals and the adulteration ratio of fresh orange juice, the correlation coefficient was 0.963 8, the prediction error of established PLS model ranged from 1.85% to 2.20%. It proved that electronic tongue could be applied in adulteration recognition of fresh orange juice.

Keywords: fresh orange juice; adulteration; electronic tongue; classification

果汁掺假鉴别的方式很多,最常用的是感官鉴别,对其色、香、味、行进行判断,但主观性较强[1]。国内学者对果汁掺假鉴别技术研究的也较多,如理化鉴别,测定糖、有机酸、氨基酸等[2];特定有机物鉴别,测定果胶、黄酮类物质等;仪器鉴别,采用气相色谱、高效液相色谱等检测果汁中风味物质含量[3]。这些方法检测时间长,对样品的破坏性大,且检测成本较高,因此亟需一种果汁掺假快速检测技术。

电子舌检测技术是一种分析、识别液体"味道"的新型检测手段,其主要由传感器阵列和模式识别方法组成,传感器阵列对液体样品作出响应并输出信号,信号经模式识别方法处理后,得到反映样品味觉特征的结果。与普通的检测技术相比具有操作简单、检测迅速、样品保留完好等特点,已广泛应用于调味品[4]、酒类[5]、乳品[6-7]、食用油[8]等品质的鉴别,目前国内外专家还将电子舌用于菠萝[9]、橙子[10]、苹果[11]和红葡萄[12]等果汁的区分。本研究拟利用电子舌对鲜榨橙汁掺伪进行鉴别,建立鲜榨橙汁掺假快速识别模型,旨在为鲜榨果汁掺假鉴别提供新的技术支持,同时确保食品安全及消费者健康。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

1.1.1　试验材料

脐橙:纽荷尔,市售;

速溶果珍:市售某品牌速溶甜橙味果珍。

1.1.2　主要仪器设备

多功能榨汁机:MJ-BL25B26 型,广东美的集团股份有限公司;

电子舌(1 个 Ag/AgCl 电极和 6 个味觉传感器):α-Astree 型,法国 Alpha MOS 公司(电子舌 6 个传感器检测极限见表 1);

数据分析软件:Alpha SOFTV12 型,法国 Alpha MOS 公司。

1.2　试验方法

1.2.1　样品准备　市售鲜脐橙清洗后去皮去筋,榨汁。速溶果珍粉按照产品说明料水比 1∶8 冲调,充分溶解。在鲜榨橙汁中分别添加体积分数为 0%,5%,10%,20%,40%,60%,80%,100%的速溶果珍,以制备掺假样品。样品信息见表 2。取各样品 50 mL 倒入小烧杯中,放入电子舌进行自动检测。

基金项目:烹饪科学四川省高校重点实验室科研项目(编号:13LB07)

作者简介:张淼(1984—),女,四川旅游学院讲师,硕士。

E-mail: woshizm-520@163.com

通讯作者:贾洪锋

收稿日期:2015-08-30

表 1 传感器及检测限

Table 1 Sensors and detect limit mol/L

传感器	味觉与呈味物质				
	酸	甜	苦	咸	鲜
ZZ	10^{-7}	10^{-7}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-6}
BB	10^{-7}	10^{-7}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-6}
CA	10^{-7}	10^{-7}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
GA	10^{-7}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-5}
HA	10^{-6}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
JB	10^{-6}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-5}

表 2 试验样品

Table 2 Sample in this study %

样品编号	A	B	C	D	E	F	G	H
掺入果珍饮料比例	0	5	10	20	40	60	80	100

1.2.2 传感器信号分析 标准电极与 6 个传感器在初始状态均有一个电势差,且电势差较稳定。在检测过程中,传感器接触样品时,薄膜选择性地吸附样品中的游离分子,导致标准电势差发生变化。当薄膜吸附平衡后,该电势差将维持在一定的范围内,最后的检测结果则为该电势值。对于不同的样品,传感器选择吸附的分子不同,因此得出的电信号也有区别。检测每 1 个样品传感器共采集 2 min。在进行数据分析和处理时,采用第 120 秒所得的稳定数据作为输出值进行分析。

1.2.3 数据分析及处理表 将传感器对不同掺假样品采集的原始数据分别进行主成分分析(principal componet analysis, PCA)、辨别因子分析(discriminant factor analysis, DFA)和偏最小二乘回归分析(partial least-squares analysis, PLS)。

1.2.4 验证实验 取掺假比例为 30%,50%,70%的 3 个样品各 50 mL 倒入小烧杯中,放入电子舌进行自动检测,对 PLS 模型进行验证。每个样品分别做 2 次平行试验,掺假比例预测值取平均值。

2 结果与分析

2.1 传感器信号分析结果

由图 1 可知:橙汁中掺假比例的不同会导致传感器上响应值信号的差别,特别是在传感器 ZZ、BB 和 CA 上,传感器响应值信号随着掺假比例的增加呈规律性的增加或降低。说明电子舌传感器对掺假橙汁具有较好的区分和识别效果,可用于对掺假橙汁的分析。

2.2 主成分分析

主成分分析(PCA)是一种利用降维的思想,将传感器多指标信息转化为少数几个综合指标,减少数据集的维数,同时保持数据集对方差贡献最大的特征。PCA 对降维后的特征向量进行线性分类,最后主要的两维图在 PCA 图上显示。横纵坐标总贡献率越大,说明主成分能够更好地反映出多指标的信息[13]。

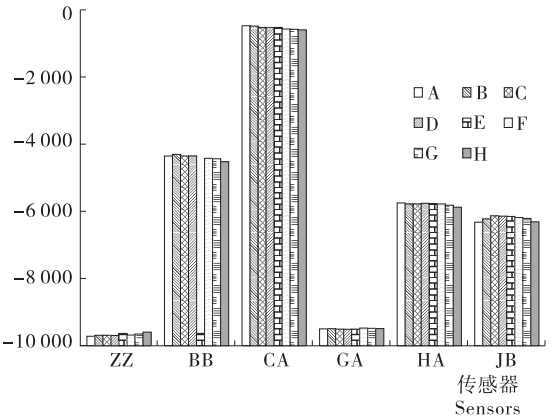

图 1 不同掺假比例鲜榨橙汁样品的传感器信号直方图

Figure 1 Histogram of sensor signal for different ratios of fresh orange juice sample

由图 2 可知,第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)总贡献率达到了 91.865%,能够较好的反映出样品信息。不同掺假比例的橙汁样品能够分别聚类在不同的区域,且随着掺假比例的增加,样品总体上沿箭头所示的方向分布。但掺假比例较低时,PCA 对样品之间的区分效果不太理想,特别是 A 样品。如图 3 所示 8 个不同掺假比例的鲜榨橙汁样品能够分别聚类,且样品按照箭头所示的方向呈规律性的分布,说

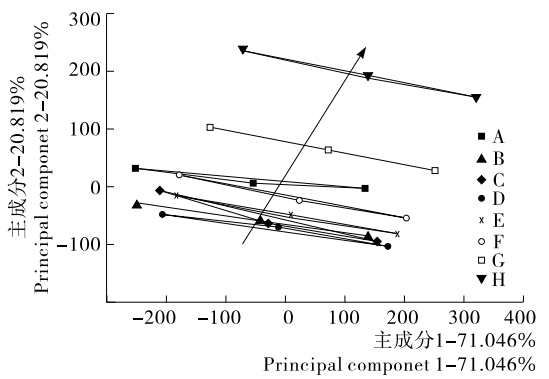

图 2 不同掺假比例鲜榨橙汁样品的 PCA 图

Figure 2 PCA chart for different ratios of fresh orange juice sample

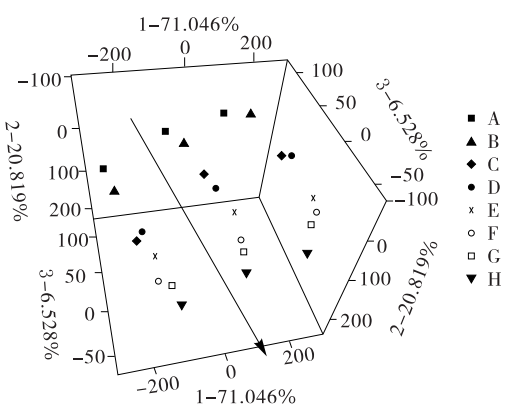

图 3 不同掺假比例鲜榨橙汁样品的 PCA 三维图

Figure 3 3D PCA diagrm for different ratios of fresh orange juice sample

明 PCA 三维图避免了 PCA 二维图中低掺假比例样品之间的重叠现象,提高了样品之间的识别效果。

2.3　辨别因子分析

辨别因子分析(DFA)通过重新组合传感器数据从而达到优化区分的分类效果,目的是使各组间的重心距离最大的同时保证组内差异最小,在充分保证现有信息的前提下,尽量缩小同类数据间的差异性,同时扩大不同数据间的差异性[13-14]。

由图 4 可知,随着鲜榨橙汁中果珍掺入比例的增加,样品按照箭头所示方向规律分布。其中除了 C 和 D 两个样品稍有重叠之外,其他样品之间的区分程度较好。除 F 样品稍微偏离排列规律外,其余样品的分布也按照掺假比例由低到高的顺序有规律的排列。说明 DFA 相对于 PCA 对不同样品间的区分更有效,采用 DFA 进行分析,电子舌能有效识别和区分不同掺假比例的鲜榨橙汁。

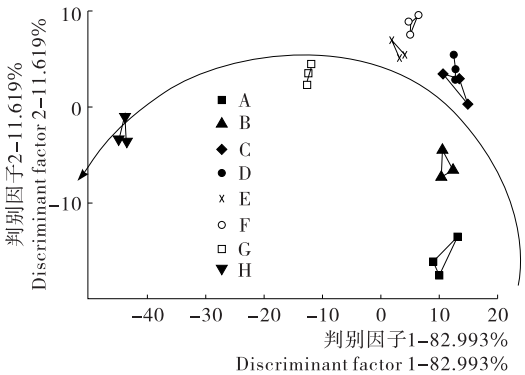

图 4　不同掺假比例鲜榨橙汁样品的 DFA 图

Figure 4　DFA chart for different ratios of fresh orange juice sample

2.4　偏最小二乘回归分析

PLS 是一种多对多线性回归建模的方法,它主要研究的是多因变量对多自变量的回归建模,当两组变量个数较多且存在多重相关性时最适合采用该方法。

以电子舌 6 个传感器响应值为自变量,以橙汁掺假比例为拟合目标值进行曲线拟合,结果见图 5。相关系数(R^2)大于 0.8 时表明相关度较好,图 5 显示拟合的相关系数为0.963 8,拟合效果良好,回归方程为 $y=0.963\ 8x$。说明电子舌响应信号与橙汁掺假比例之间具有较好的相关性,可以用于掺假橙汁的识别。

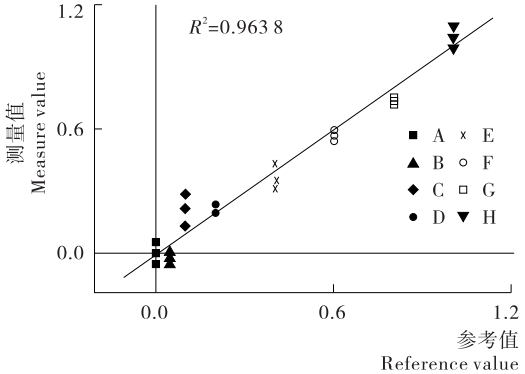

图 5　不同掺假比例鲜榨橙汁样品的 PLS 预测图

Figure 5　PLS model curve for different ratios of fresh orange juice sample

分别以不同掺假比例的 3 个样品对模型进行验证,结果见表 3。表 3 显示 PLS 模型对掺假比例为 30%,50%,70%的 3 个样品预测效果较好,相对误差为 1.85%～2.20%,说明 PLS 模型能够较好的预测不同掺假比例的鲜榨橙汁。

表 3　不同掺假比例鲜榨橙汁的预测值和实测值

Table 3　Predicted and experimental data for different ratios of fresh orange juice

掺假比例/%	掺假比例预测值	掺假比例实测值	相对误差/%
30	0.294	0.300	2.00
50	0.489	0.500	2.20
70	0.687	0.700	1.85

3　结论

本研究采用电子舌识别技术对鲜榨橙汁进行了掺假分析,结果表明电子舌不同传感器能有效识别各掺假样品;PCA、DFA 能区分不同掺假样品,样品随着掺假比例的增加按照一定的规律排列,DFA 区分效果优于 PCA;采用 PLS 对数据进行处理,并建立了预测模型,电子舌响应信号和掺假比例之间有较好的相关性,电子舌能识别掺入比例为 0%～100%的掺假样品。试验证明电子舌可以有效地用于鲜榨橙汁掺假的识别,该检测方法简便、快速、对样品保留完好。但本试验仅对橙汁进行了掺假检验,下一步应增加掺假果汁的检测品种,扩大电子舌识别技术在果汁掺假中的应用范围。

参考文献

1　陈爱华,焦必宁. 常见果汁掺假检验技术的研究进展[J]. 中国食品添加剂,2007(8):153～156.

2　徐清渠.《橙、柑、桔汁及其饮料中果汁含量的测定》国家标准概况[J]. 饮料工业,2002(5):16～18.

3　吴建中,唐书泽,孙晞,等. 果汁饮料中原汁含量检测技术现状[J]. 食品与发酵工业,2006,32(2):78～82.

4　张淼,李燮昕,贾洪锋,等. 电子舌对食醋品质鉴定及区分的研究[J]. 中国调味品,2012(8):1～3.

5　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.

6　Dias A, Peres A M, Veloso A C A, et al. Anelectrronic tongue taste evalution: identification of goat milk adulteration with bovine milk[J]. Sensors and Actuators B, 2009, 136(1): 209～217.

7　吴从元,王俊,韦真博,等. 电子舌预测不同体积分数牛奶的表现粘度[J]. 农业工程学报,2010,26(6):226～230.

8　Cosio M S, Ballabo D, Benedetti S, et al. Evalution of different storage conditions of extra virgin olive with an innovative recognition tool built bu means of electronic nose and electronic tongue [J]. Food Chemistry, 2007, 101(2): 485～491.

9　马希汉,蔚芹. 稳定同位素测量法在果汁掺假检测中的应用[J]. 食品科学, 1994(6):17～19.

(下转第 207 页)

表 7 以酒精度为指标的方差分析

Table 7 Analysis of variance with alcoholicity as indicator

方差来源	偏差平方和	自由度	均方	F 比	显著性
酵母添加量	0.727	2	0.363	2.535	0.283
发酵时间	6.980	2	3.490	24.349	0.039
发酵温度	2.287	2	1.143	7.977	0.111
误差	0.287	2	0.143		

表 8 以感官评分为指标的方差分析

Table 8 Analysis of variance with sensory score as indicator

方差来源	偏差平方和	自由度	均方	F 比	显著性
酵母添加量	0.507	2	0.253	2.815	0.262
发酵时间	1.647	2	0.823	9.148	0.099
发酵温度	0.287	2	0.143	1.593	0.386
误差	0.180	2	0.090		

由表 6 可知，以酒精度为指标时，优方案为 $B_2C_2A_2$；以感官评分为指标时，优方案为 $B_2A_1C_3$。两个方案中，B_2 均是最佳。表 7、8 方差分析表明，因素 B 对酒精度有显著性影响（$P<0.05$），对感官评分无显著性影响（$P>0.05$），因此确定 B_2 为 B 因素最优水平；因素 A 和 C 对酒精度和感官评分均无显著性影响（$P>0.05$），从节约成本上考虑，两因素均选择较低水平作为优方案，即确定 A_1 为 A 因素最优水平，C_2 为 C 因素最优水平，则最终优方案为 $A_1B_2C_2$。即最佳发酵条件为酵母添加量 0.2%，发酵时间 5 d，发酵温度 27 ℃。按此条件进行验证实验制备得到的成品发酵酒酒精度为 12.3% Vol，感官评分为 8.5。

2.5 产品指标

2.5.1 感官指标 肇实发酵酒成品色泽浅黄，澄清透明，无沉淀和悬浮物，具有肇实味道和酒香。

2.5.2 理化指标 酒精度 12.3%Vol，糖度 1.0%。

2.5.3 微生物指标 细菌总数≤50 CFU/mL，大肠菌群≤3 MPN/100 mL，致病菌不得检出。

3 结论

本研究结果表明：最佳肇实制浆料液比为 1∶10（m∶m）；最佳液化条件为 α-淀粉酶 0.4%，温度 70 ℃，时间 60 min；最佳糖化条件为糖化酶 0.5%，温度 60 ℃，时间 1 h，该条件下得到的肇实糖化液糖度为 10.5%。肇实发酵酒的最佳发酵条件为酵母添加量 0.2%，温度 27 ℃，时间 5 d，该条件下肇实发酵酒酒精度为 12.3%Vol。成品色泽浅黄，澄清透明，无沉淀和悬浮物，具有肇实味道和酒香。

本试验将肇实先酶解后发酵研制成发酵酒，测定酒中的糖度、酒精度等，对肇庆特产肇实的深加工具有一定的参考价值，但试验中并未对酒中的其他成分进行定量研究，今后可对此发酵酒中的成分进行更深入研究，也可扩展研究其保健功效。

参考文献

1 刘永，罗碧欣，黄志明. 肇实壳提取物与海藻酸钠涂膜保鲜鱼肉的研究[J]. 食品工业，2013，34(11)：16～19.

2 张素斌，许瑞兰. 肇实营养成分分析[J]. 安徽农业科学，2010，38(33)：18 780～18 781.

3 张彩山.《本草纲目》中药养生速查全书[M]. 天津：天津科学技术出版社，2013：414.

4 朱海燕. 微波消解原子吸收测定肇实中的微量元素[J]. 中国卫生检验杂志，2006，16(11)：1 341～1 342.

5 王晶，张然，王立梅，等. 芡实淀粉理化性质的研究[J]. 食品与生物技术学报，2011，30(4)：561～565.

6 刘永，植中强，黄志明. 肇实淀粉糊特性的研究[J]. 食品工业，2006(5)：17～20.

7 李红缨，李菲菲，夏凤华. 肇实壳黄酮类物质的提取及对花生油抗氧化性研究[J]. 农业机械，2012(1)：53～55.

8 张素斌，梁舟. 肇实酸奶发酵工艺的优化[J]. 湖北农业科学，2012，51(17)：3 827～3 829.

9 李湘利，刘静，张春慧，等. 芡实酒发酵条件的优化[J]. 食品与发酵工业，2012，38(9)：84～89.

10 谢主兰，吴雪辉. 板栗深加工中淀粉的酶水解研究[J]. 食品科学，2003，24(10)：62～66.

11 彭海文，周文美. 液态发酵法酿造荞麦酒发酵工艺研究[J]. 酿酒科技，2012(8)：97～100.

12 蔡敏，郑惠. 枸杞酒的加工工艺及感官评定[J]. 农产品加工(学刊)，2011(7)：92～94.

13 郭克娜，阚建全，王颖，等. 响应面法优化薏米酒发酵工艺条件[J]. 食品科学，2013，34(21)：269～273.

（上接第 94 页）

10 Martin G J，Koziet J，Rossmann A，et al. Site-specific natural isotope fractionation in fruit juices determind by deuterium NMR：An European inter-laboratory conparison study[J]. Analytica Chimica Acta，1996，321(2～3)：371～467

11 Koziet J，Rossman A，Martin G J，et al. Determination of the oxygen-18 and deuterum content of fruit and vegetable juice water[J]. An European Tnter-laboratory Comparison Study，1995，302(94)：29～37.

12 Guilloua C，Kozietb J，Rossmannc A，et al. Determination of the 13 C contents of organic acids and sugarsin fruit juice：an inter-comparison study[J]. Analytica Chimica Acta，1999，388：137～143.

13 张晓敏，朱丽敏，张捷，等. 采用电子鼻评价肉制品中的香精质量[J]. 农业工程学报，2008，24(9)：175～178.

14 陈晓明，马明辉，李景明，等. 电子鼻在天然苹果香精检测中的应用[J]. 食品科学，2007，28(3)：261～265.