

DOI:10.3969/j.issn.1000-1298.2010.03.031

无封装条件下牛奶存放质量电子鼻分析*

殷勇 于慧春 孙香丽

(河南科技大学食品与生物工程学院, 洛阳 471003)

【摘要】 选用气敏传感器阵列动态响应中不同时刻的响应值来表征无封装牛奶测试样本,借助于主成分分析(PCA)、Fisher判别分析(FDA)研究了牛奶开封后不同存放天数的质量变化情况,并给出了最优表征区间。以最优表征区间响应值的平均值为样本的表征值,进行了牛奶质量的PCA、FDA分析。结果表明:无论是利用不同时刻的响应值或是平均值来表征样本,PCA、FDA均能鉴别出牛奶开封后的质量变化情况。因此,用电子鼻分析无封装条件下牛奶质量的变化是一种有效手段。

关键词: 牛奶 无封装 电子鼻 质量分析

中图分类号: TP212.2; TS252.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2010)03-0149-04

Storage Quality Analysis of Milk in Non-encapsulation Condition Based on Electronic Nose

Yin Yong Yu Huichun Sun Xiangli

(School of Food & Bioengineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract

Quality of milk after its packaging is damaged or unsealed is a great problem. Storage quality of milk was studied based on the electronic nose. Firstly, the samples of milk were measured by a gas sensor array, and different dynamic response values corresponding to the response times of 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 and 600th seconds were selected as the test samples. With the help of principal component analysis (PCA) and Fisher discriminant analysis (FDA), the change of milk quality was explored along with the increasing days of storage. At the same time, the preferable analysis range of dynamic response of the array was given, namely the 300 ~ 600th second. Secondly, the mean values of dynamic response values of the range were also selected as representative results of the test samples, and the PCA and FDA were carried out respectively. The results showed that the two representative methods of the samples could discriminate the change of milk quality by PCA and FDA. So it is an effective method to analyze the change of milk quality in condition of non-encapsulation with an electronic nose.

Key words Milk, Non-encapsulation, Electronic nose, Quality analysis

引言

牛奶是一种低酸性营养食品,易腐败变质,尤其在无包装状态下,环境中的氧气、异味及微生物极易导致其腐败变质,放置时间越长,变质程度越严重。常用的牛奶质量检验方法是感官分析以及理化指标和卫生指标分析。感官分析的方法能够得到牛奶的

整体信息,但主观性强,分析结果的可靠性难以保证。理化指标和卫生指标的控制则需要进行一系列的化学分析,操作繁琐,测定时间长。对于市售的各种纯牛奶,都给出了明确的保质期,在此保质期间,质量不会发生变化。但如果包装破损或包装开封后,牛奶的质量如何变化应是受关注的问题。电子鼻在乳品工业中的应用还较少^[1],主要体现在乳制

收稿日期:2009-02-10 修回日期:2009-03-03

* 河南省杰出青年科学基金资助项目(0612000400)

作者简介:殷勇,教授,博士,主要从事农产品、食品品质无损检测技术研究, E-mail: yinyong@mail.haust.edu.cn

品成熟期和货架期的预测、乳中挥发性物质的分析、乳中微生物的分类、干酪种类的分类和乳制品产地的区分等方面,所以,研究无封装条件下牛奶质量变化或新鲜度情况是电子鼻分析的一种新尝试。本文采用在乳制品质量分析中已得到应用的电子鼻技术^[1-3]来分析无封装条件下牛奶质量的变化情况。

1 试验材料与方法

1.1 电子鼻

试验用电子鼻是由实验室自行研制的,其硬件部分主要由气敏传感器阵列、气体测量室、A/D 采集装置、稳压电源和计算机等组成。传感器阵列由 13 支金属氧化物气敏传感器组成,分别为:TGS800、TGS812、TGS813、TGS821、TGS822、TGS824、TGS825、TGS826、TGS830、TGS832、TGS831、TGS842 和 TGS880。气敏传感器加热电压为(5.00 ± 0.05) V,工作电压为(10.00 ± 0.01) V。软件部分由 Matlab 实现。

1.2 试验方法

选用蒙牛乳业生产的利乐砖包装方式的纯牛奶为研究对象,对开封后第 1 天、第 2 天、第 3 天、第 4 天和第 6 天的牛奶用上述电子鼻进行测量,每天测量 15 个样本,共得到 75 个测试样本。样本测试前先采集传感器对环境的响应值(简称空载响应值),然后再进行样品测试。在实验室自然空气条件下,采用液体定量取样的方式,每次测试时用移液管量取 10mL 样品置于表面皿中,再把表面皿放入气体测量室中,密封,进行传感器动态数据采集,相邻采集数据的间隔时间为 1s。图 1 给出了传感器阵列对一个样本的响应曲线,每条曲线对应阵列中一个传感器对测量样品的动态响应结果。从图 1 中

可以发现,传感器响应在前 600 s 变化较快,其后变化缓慢,在 2 000 s 以后处于相对稳定的状态,所以每个传感器采集 2 000 个数据,而前 600 个数据基本上可反应传感器的动态响应过程。每次测量后传感器的复原时间为 10 min。

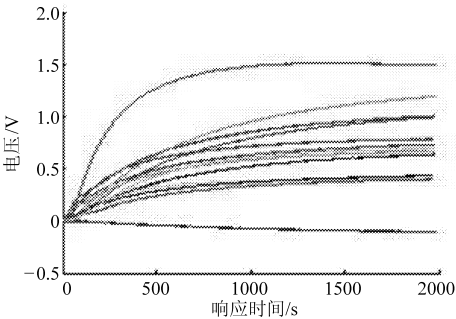


图 1 传感器阵列的响应曲线

Fig. 1 Response curves of the sensor array to a sample

1.3 去基处理

为了减小环境温、湿度的影响,采用最为简单的去基处理方法^[4],即样本响应值减去空载响应值。

2 试验结果与分析

2.1 阵列优化

由于气敏传感器具有广谱响应特性,由相同类型的气敏传感器构成的阵列就容易产生交叉感应现象,这样势必产生信息冗余,为此需进行阵列优化。因传感器前 600 s 的响应值基本能反应其动态响应过程,所以为了简单起见,分别用传感器在 50、100、150、200、300、400、500、600 s 等不同时刻响应值来作为测试样本的表征值。运用文献[4]提出的依据最小 Wilks 统计量优化传感器阵列的方法,得到了不同表征值所对应的优化阵列,如表 1 所示。

表 1 依据 Wilks 统计量最小原则筛选出来的传感器阵列

Tab. 1 Optimized gas sensor array on the principle of the minimal Wilks statistic

响应时间/s	TGS 传感器型号(按被选入的先后顺序)									
50	812	826	821	824	830					
100	812	826	830	824	880	821	825			
150	812	821	842	813	824	826	880	831	832	822
200	812	821	800	826	824	842				
300	812	822	826	813	880	831	824	832	821	
400	812	822	826	813	821	824	832	831	880	
500	812	822	826	813	842	821	831	832	824	880
600	822	826	813	812	831	832	824	880		

由表 1 可知,用不同时刻的响应值来表征测试样本时,所对应的优化阵列是不同的,这说明不同时刻的响应值刻画了传感器的不同响应特征,进而说明了动态响应所包含的信息是丰富的^[5]。

2.2 鉴别分析

2.2.1 PCA 分析

运用 PCA 对不同时刻优化阵列的响应结果进行分析发现:第 50 秒的 PCA 图中,前 4 d 的样本几

乎交叠在一起,只有第 6 天的样本能很好地被区分开,如图 2 所示;在第 100 秒和第 200 秒的 PCA 图中,前 3 d 的样本交叠在一起,第 4 天和第 6 天的样本能够很好地被区分开,图 3 给出了第 200 秒时的分析结果;在第 150 秒的 PCA 图中,前 2 d 的样本交叠在一起,第 3 天、4 天和 6 天样本基本可以被区分开;在第 300、400、500 和 600 秒的 PCA 图中,开封后前 2 d 的数据聚集在一起,第 3、4 和 6 天的样本可以很好地被区分开,图 4 给出了第 300 秒时的分析结果。

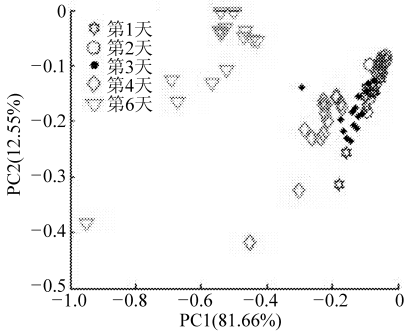


图 2 第 50 秒响应信号的 PCA 分析结果
Fig. 2 Results of the PCA to response signals at the 50th second

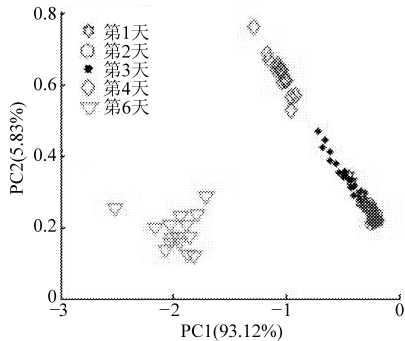


图 3 第 200 秒响应信号的 PCA 分析结果
Fig. 3 Results of the PCA to response signals at the 200th second

2.2.2 FDA 分析

对测试结果进行 Fisher 判别分析,结果发现:在第 50 秒和第 150 秒时,前 3 d 的样本交叠在一起,第 4 天和第 6 天的样本能够很好发被区分开;在第 200、300、400、500 和 600 秒的 PCA 图中,开封后前 2 d 的数据聚集在一起,第 3、4 和 6 天的样本可以很好地被区分开,这基本上和 PCA 分析的结果一致。图 5 和图 6 分别给出第 50 秒和第 300 秒时 FDA 的分析结果。

通过 PCA 和 FDA 分析,可以认为,在开封两天内,牛奶的质量发生变化很小,从开封第 3 天开始,牛奶质量已发生了较为明显的变化;同时,分析结果也说明了电子鼻可以对无封装牛奶的质量进行分

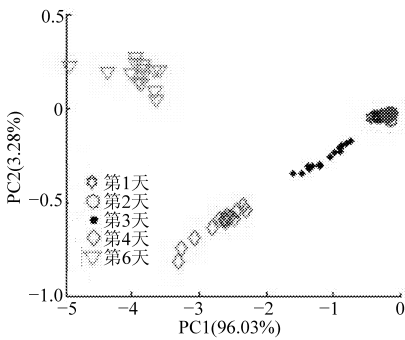


图 4 第 300 秒响应信号的 PCA 分析结果
Fig. 4 Results of the PCA to response signals at the 300th second

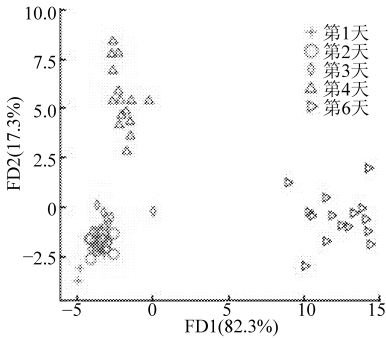


图 5 第 50 秒响应信号的 FDA 分析结果
Fig. 5 Results of the FDA to response signals at the 50th second

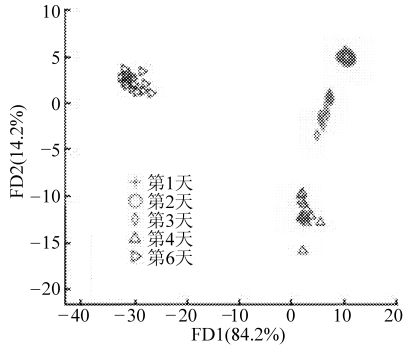


图 6 第 300 秒响应信号的 FDA 分析结果
Fig. 6 Results of the FDA to response signals at the 300th second

析,不但能够检测出变质的牛奶,还能够识别牛奶变质的程度。因为测试样本存在明显聚类,且类间距也有较大的变化。

2.2.3 基于平均值的 PCA 和 FDA 分析

根据上述 PCA 和 FDA 的分析结果,认为可以把第 300 ~ 600 秒时传感器响应信息作为最优表征区间,以这段时间内传感器响应信息的平均值作为样本表征值进行分析,因为这种平均值可体现测试样本的集中特性,可以更好地表征测试样本。以平均值作为测试样本的表征值时,传感器优化阵列由 TGS812、TGS822、TGS824、TGS825、TGS826、TGS830、TGS832、TGS831、TGS842 和 TGS880 组成。

经 PCA 和 FDA 分析,认为用平均值作为样本表征值时 PCA 和 FDA 的鉴别效果均比较理想。牛奶开封后的第 1 天和第 2 天的样本交叠在一起,说明质量未发生变化,第 3、4 和 6 天的样本能够很好地被区分开,说明牛奶质量从开封的第 3 天开始有较明

显的变化,与前面分别用不同时刻的响应值作为样本的表征值时的分析结果相一致,这又充分说明了电子鼻是可以用来分析无封装条件下牛奶质量的变化情况或新鲜情况。图 7 给出了 PCA、FDA 的分析结果。

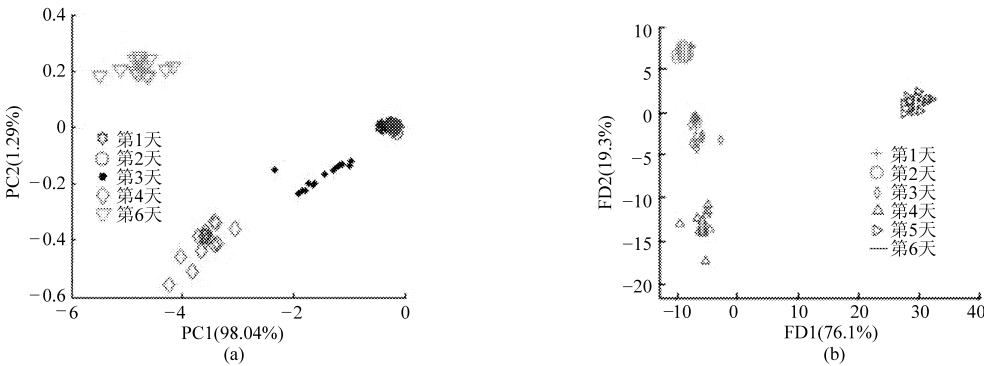


图 7 基于均值的 PCA、FDA 分析结果

Fig. 7 Results of the PCA and FDA based on the mean values corresponding to the range of the 300 ~ 600th second

3 结束语

牛奶包装破损或开封后,其质量、新鲜度发生变化。以无封装后的天数来表示对应牛奶的质量或新鲜度,用 PCA 和 FDA 的方法对电子鼻的测试结果进行了质量鉴别分析。尽管采用的样本表征方法和

分析方法简单,但分析结果却足以说明电子鼻能够用来分析无封装牛奶的质量或新鲜度,不仅可以识别牛奶质量是否变化,还可以识别变化程度。此研究为无封装牛奶的质量或新鲜度分析提供了一种有效手段。

参 考 文 献

1 刘志东,郭本恒,王萌愉,等. 电子鼻在乳品工业中的应用[J]. 食品与发酵工业,2007,33(2):102 ~ 107.
Liu Zhidong, Guo Benheng, Wang Yinyu, et al. The development of the applications of electronic nose in dairy industry[J]. Food and Fermentation Industries, 2007, 33 (2): 102 ~ 107. (in Chinese)

2 Ampuero S, Bosset J O. The electronic nose applied to dairy products; a review[J]. Sensors and Actuators B, 2003, 94(1): 1 ~ 12.

3 Brudzewski K, Osowski S, Markiewicz T. Classification of milk by means of an electronic nose and SVM neural network[J]. Sensors and Actuators B, 2004, 98(2 ~ 3): 291 ~ 298.

4 孙香丽,殷勇. 乳制品电子鼻分类中传感器阵列的一种优化方法[J]. 传感技术学报,2008,21(7):1 124 ~ 1 127.
Sun Xiangli, Yin Yong. Optimization method of sensor array for dairy products identification by electronic nose[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2008, 21(7): 1 124 ~ 1 127. (in Chinese)

5 Yin Y, Tian X. Classification of Chinese drinks by a gas sensors array and combination of the PCA with Wilks distribution [J]. Sensors and Actuators B, 2007, 124(2): 393 ~ 397.