

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.10.030

基于嗅觉可视技术的食醋气味表征和区分*

赵杰文 管彬彬 林颢 邹小波 孙力 毕夏坤

(江苏大学食品与生物工程学院, 镇江 212013)

摘要: 利用自主研发的便携式食品气味嗅觉可视检测仪对3种食醋进行了分析,并在实验过程中对传感器制作和图像信号采集进行了优化。结果表明,相机获取图像的整体稳定性优于扫描仪,溶剂挥发时间为15 min时,传感器最为稳定,且与食醋反应可获取最佳响应信号差值;对传感器获取3种食醋挥发气体的响应信号进行主成分分析,再通过线性模型判别,发现独立食醋样本的识别率达到100%。

关键词: 食醋 嗅觉可视传感器 气味 线性判别分析 主成分分析

中图分类号: TP242.6⁺4; S126 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)10-0188-05

Characterization and Discrimination of Vinegar Flavor Based on Olfaction Visualization Technology

Zhao Jiewen Guan Binbin Lin Hao Zou Xiaobo Sun Li Bi Xiakun

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: A portable artificial olfaction system based on visualization sensor array was employed to characterize the flavor from three kinds of vinegar. Optimal experimental process was conducted in visualization sensor fabrication and image collection. The result showed that the stability of image gained by camera was better than scanner's. When volatilization time was set at 15 min, the stable images could be obtained, as well as the reaction between the sensor array and the vinegar achieved its maximum response value. The data was analyzed with statistical and chemometric methods, including principal component analysis and linear discriminant analysis. The recognition rate was up to 100%.

Key words: Vinegar Olfaction visualization sensor Flavor Linear discriminant analysis Principal component analysis

引言

气味是风味食品真伪鉴别和品质分级的重要评定依据。在食品感官评定中,气味占据很高的评分权重(约30%~40%),同时,气味和滋味又密切相关^[1]。由于不同种类的醋的原辅料、生产工艺以及生产环境不同,所以香气成分也不尽相同。各个品牌食醋都制定了相应的国标^[2],并对气味进行了表述。目前,香味的分析方法主要有GC-MS分析和人工感官评定^[3]。GC-MS等化学分析方法所得出的食醋气体成分及含量等结果较为精确、可靠,但其

试样前处理过程繁琐、实验本身的耗时是食醋品质检测和监控过程中所不允许的。经色谱分离后得到的食醋各个分子组分和含量与人品闻食醋所获取的信息难以对应,而人工感官则带有很大的主观性。

2000年,Kennth首先提出利用金属卟啉等化学显色剂与待检测气体反应前后,其颜色发生变化的这一性质来对检测气体进行定性和定量分析^[4-6]。Suslick等发现卟啉类化合物与分子结合后,在可见光范围内发生光谱变化^[7],足以对气体进行分子识别^[8]。与传统电子鼻相比,可视化阵列传感器更加简便直观,特异性识别能力更强^[3,9],且检测精度

收稿日期:2012-10-18 修回日期:2012-11-06

*江苏省自然科学基金资助项目(SBK201241449)、全国优秀博士学位论文基金资助项目(200968)和教育部新世纪人才资助项目(2011)

作者简介:赵杰文,教授,博士生导师,主要从事农产品、食品无损检测及其融合技术研究,E-mail:zhao_jiewen@ujs.edu.cn

高、范围宽、不受环境湿度影响^[10-11]。本研究尝试了采用嗅觉可视化实验平台分析食醋香气的可行性,结果表明不同产地的食醋香气通过 25 个气敏材料传感器阵列可较好的区分出^[3]。在前期研究的基础上,本文以相同产地(镇江市)不同原料的食醋为检测对象,优选了 15 种气敏材料制作传感器阵列,对传感器的制作条件、图像采集等方面进行优化,并自行开发便携式嗅觉可视化检测装置,实时监测和分析食醋与可视化传感器的反应情况,以期能

客观、整体的表征食醋气味信息。

1 材料与方 法

1.1 材料与装置

金山寺 9°米醋、金山牌镇江香醋(K 型)和恒顺陈醋分别购于镇江市各个超市。3 种食醋的储藏时间均在 8 个月以内(最短 1 个月,最长 8 个月),主要挥发成分如表 1 所示^[12],其主要成分类别基本类似,但在含量和一些微量成分上有一些差别。

表 1 3 种食醋的挥发性风味主要成分

Tab. 1 Volatile flavor components of three kinds of vinegar

醋名	主要成分	总酸质量浓度/g·mL ⁻¹
金山寺 9°米醋	乙酸、糠醛、乙酸乙酯、1, 3-丙二醇二乙酯、2-丁醇等	$\geq 9.00 \times 10^{-2}$
金山牌镇江香醋(K 型)	乙酸、糠醛、乙酸乙酯、丙酸乙酯、2, 3-丁二醇、3-羟基-2-丁酮等	$5.50 \times 10^{-2} \sim 5.99 \times 10^{-2}$
恒顺陈醋	乙酸、糠醛、乙酸乙酯、乙酸呋喃甲酯、乙酸苯甲酯、苯甲醇、2, 6-二甲基吡嗪等	$\geq 4.50 \times 10^{-2}$

通过大量前期实验,筛选出 9 种卟啉(美国 Sigma-Aldrich 公司)和 6 种疏水性 pH 指示剂(国药集团化学试剂有限公司),选用反相硅胶板(德国默克公司)作为基底材料,可以有效防止空气湿度对实验造成的影响。采用毛细管手工点样在疏水的基底材料上,制成 5×3 的可视化传感器阵列。制作好的传感器阵列立即进行实验,防止传感器贮存过程对实验造成影响。

利用自主研发的便携式嗅觉可视化检测装置进行实验,图 1 为利用相机和扫描仪采集图像的装置示意图。实验装置包括气体挥发装置、气体检测装置、动力系统和控制系统。实验前,将设备置于恒温室中(25℃),每个样品实验时,开启集气室,将待测 30 mL 食醋样放置集气室中,并关闭集气室,使其保持密封,食醋样本在集气室中自由挥发 15 min 后,开启真空泵,食醋的挥发气味则通过泵的作用从管道中进入反应室与嗅觉可视化传感器阵列反应,LED 方形漫反射光源(北京凌云光伏科技有限公司)散发均匀的光透过玻璃照射在反应室传感器上,CCD 摄像头(CMLN-13S2M/C 型,日本 Sony 公司)按设定的时间采集获得图像(相机参数:采样间隔 6 s,伽马值 1.26,增益值 0,曝光值 0.38,亮度 0),以 RGB 格式存放。扫描仪采集图像工作过程相似,虽然其自带光源,但图片采集速度相对较慢,而相机可以即时采集图像,且比较轻便,可制成便携式设备。本实验室自主研制的嗅觉可视检测仪可 2 s 采集一次图像,实时监控传感器的变化。

1.2 实验内容

在通风橱自然挥发环境下,用毛细管吸取 2 g/L 的气体色敏材料 1 μL 固定在 3 cm×3 cm 的硅胶板

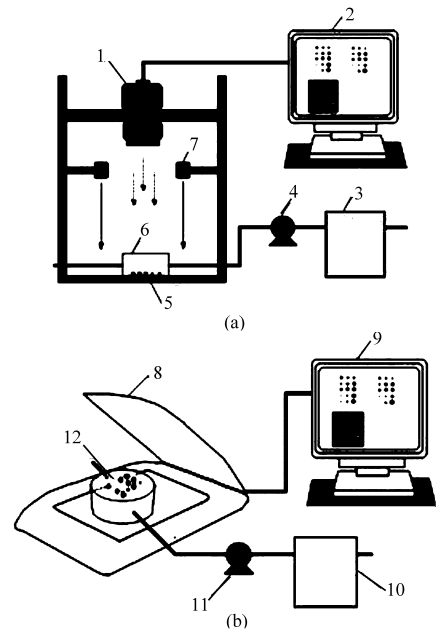


图 1 嗅觉可视化检测系统示意图

Fig. 1 Diagram of olfaction visualization detection system

(a) 相机 (b) 扫描仪

1. 摄像头 2、9. 计算机 3、10. 集气室 4、11. 真空泵 5、12. 传感器阵列 6. 反应室 7. LED 光源 8. 扫描仪

上让其自然挥发,挥发时间分别为 15、30 和 60 min。分别用扫描仪和相机获取传感器阵列的图像,并提取图像特征值进行数据处理分析,比较不同挥发时间下传感器的稳定性。获取传感器与食醋反应前、后的图像(1 min 采集一次),提取图像特征值进行数据处理分析,比较不同挥发时间下传感器与食醋反应的稳定性,优化传感器与食醋反应的时间。

采集 3 种食醋反应前后的图像,通过上述实验的优化结果,选取最优条件采集和表征不同原料的食醋香气,用以区分不同原料食醋。每种食醋 30 个

样本,随机取其中20个作为训练集,建立判别模型,剩下10个样本为预测集,这样训练集中包含60个样本,预测集中包含了30个食醋样本。

2 结果与分析

2.1 传感器挥发时间对图像采集稳定性的影响

通过扫描仪和微焦距摄像头分别采集传感器图像中色敏材料颜色信息,稳定性的评价指标以3次平行实验中,每个色敏材料颜色信息 R 、 G 、 B 分量的数据方差来表示,方差越小稳定性越好,结果如表2所示。可以看出,挥发时间为15 min时方差最小,稳定性最好,随着时间的延长,色敏材料与空气中混杂的微量气体发生微反应,传感器的稳定性下降。比较相机和扫描仪所获取的结果,发现相机所获取的图像信息 R 、 G 、 B 3个分量的方差均较小,各分量间差别不大;扫描仪所获取的图像信息中 R 分量随挥发时间的方差最小,稳定性较好,但是其 G 分量和 B 分量的方差较大。因此,利用相机采集图像进行进一步实验。

表2 扫描仪、相机稳定性平行实验的方差

Tab.2 Variance of stability parallel test for scanner and camera

图像采集方式	颜色分量	挥发时间/min		
		15	30	60
扫描仪	R	4.72×10^{-5}	6.94×10^{-4}	4.14×10^{-5}
	G	9.22×10^{-5}	9.77×10^{-5}	6.45×10^{-2}
	B	1.33×10^{-4}	1.43×10^{-2}	8.75×10^{-2}
相机	R	3.98×10^{-5}	7.26×10^{-5}	7.09×10^{-5}
	G	4.19×10^{-5}	9.73×10^{-5}	9.11×10^{-5}
	B	6.24×10^{-5}	1.76×10^{-4}	1.66×10^{-4}

2.2 传感器与食醋气体反应时间的优化

嗅觉可视化主要依靠气敏材料和待检测气体之间的金属键和氢键,若挥发时间过短,溶剂没有挥发完全,会降低敏感材料与挥发性气体的结合力,若挥发时间过长,沉淀在介质衬底上的色敏材料可能会与空气中混杂的微量气体发生微反应而变色,因此,也要优化传感器的挥发时间。

稳定性评价指标依旧采用方差表示,灵敏度则通过色敏材料反应前、后的差值表示,差值越大,灵敏度则越高。图2为传感器与食醋反应的平行实验的方差,由于醋样本之间也有细微的差异,传感器通入食醋样品后,平行样本之间的差异有所增加,但是还是在比较小的范围内。在挥发时间为15 min时,各个分量所获取数据平行样本之间的差异性均不超过4%, R 分量、 G 分量和 RGB 综合平行样本之间的方差均小于1%。图3是以 B 分量为例,不同挥发

时间下的传感器阵列与食醋的反应差值(反应时间为15 min)。由图3可以看出,制得的传感器阵列挥发15 min时,绝大多数传感器的反应差值最大,因此,选定挥发15 min的传感器阵列与食醋进行后续实验。

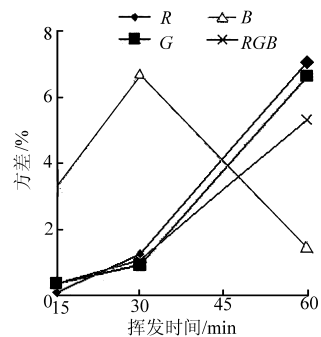


图2 传感器与食醋反应的平行实验的方差
Fig.2 Variance diagram of parallel test by sensor array and vinegar

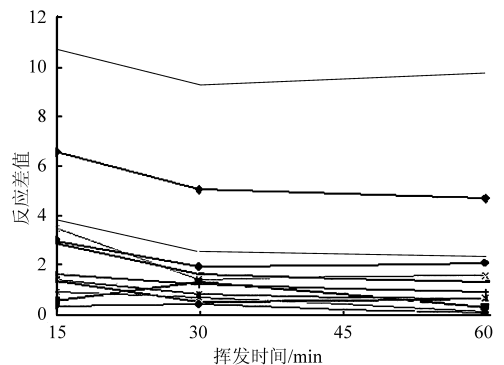


图3 不同挥发时间时传感器与食醋的反应差值(B 分量)
Fig.3 Response difference between sensor and vinegar at different time

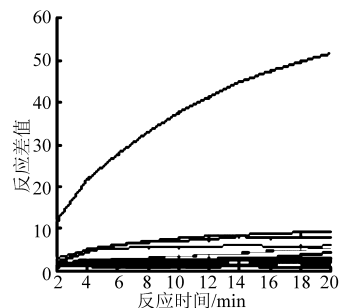


图4 食醋与传感器反应时间的差值(R 分量)
Fig.4 Response difference between sensor and vinegar at different reaction time

本实验比较了不同反应时间(2~20 min)下,传感器的差异变化。图4是以 R 分量为例的食醋与传感器阵列不同反应时间的差值。由图4可以看出,随着时间的增加,反应差值逐渐增加,但增加的速度逐渐减小,到20 min时,传感器中14种色敏材料反应差值趋于稳定,pH指示剂溴甲酚绿的反应差

值仍在增加,但是反应差值已达到一定的量,足以反映色敏材料在与食醋反应前后的颜色变化,且变化也趋于平缓,因此,选定 20 min 为反应时间。

图 5 为相机获取色敏材料的原始颜色特征,以及与食醋反应不同时间(5、10、15、20 min)嗅觉可视

化传感器中色敏材料的颜色特征,图 6 为经过背景变化和归一化处理,相应时间下色敏材料反应后的颜色差值。从图 2 中可以看出,随着与食醋反应时间的增加到 20 min,色敏材料与食醋的反应达到饱和。

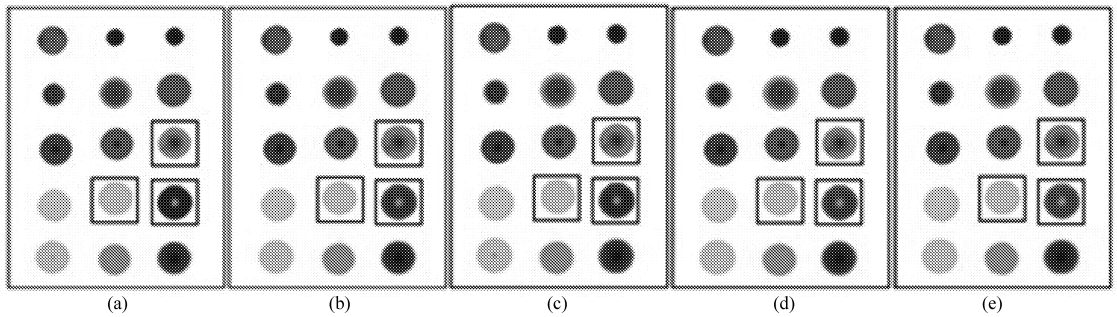


图 5 传感器色敏材料与食醋接触的颜色变化

Fig. 5 Color change with colorimetric materials exposed to vinegar

(a) 反应前 (b) 5 min (c) 10 min (d) 15 min (e) 20 min

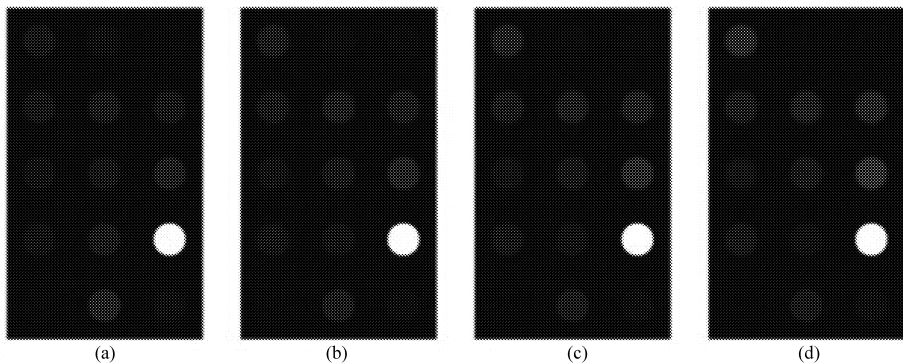


图 6 色敏材料与镇江香醋反应后的颜色差值

Fig. 6 Color difference of colorimetric sensor exposed to 'Zhenjiang' aromatic vinegar

(a) 5 min (b) 10 min (c) 15 min (d) 20 min

2.3 不同原料食醋的区分

2.3.1 不同种类食醋的传感器反应差谱

用自制的嗅觉可视检测仪对 3 种食醋进行了检测,用相机获得反应前、后的图像,得到了 3 种食醋的反应差值(图 7)。可以看出,3 种食醋的反应差值具有一定的相似性。这是因为乙酸、糠醛、乙酸乙酯等在食醋中都存在,但是不同种类所含相同气体的含量不同,且又有各自不同的成香物质,导致不同种类食醋与这些传感器点的反应程度不同,所以传感器上的一些点对 3 种食醋均有响应,但表征结果不尽相同。

从图 7 中可以看出,恒顺陈醋在反应差谱上出现的响应点的数量最多,金山牌镇江香醋(K 型)次之,这是由于这两种食醋的酯类化合物种类较多并且相对含量较高,恒顺陈醋的杂环化合物的种类和含量高于其他两种食醋,并且杂环化合物对形成中国传统食醋独特风味起着极为重要的作用所决定的。

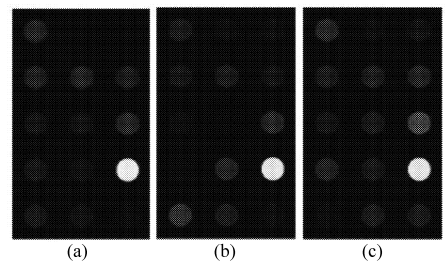


图 7 3 种食醋与阵列传感器的反应差值

Fig. 7 Difference with colorimetric sensor array exposed to three vinegar samples

(a) 金山寺 9°米醋 (b) 金山牌镇江香醋(K 型) (c) 恒顺陈醋

2.3.2 3 种食醋的主成分分析

本实验所采用的传感器为 5×3 的阵列,所得到的 $R、G、B$ 数值为 45 维,对 90 个实验数据向量进行主成分分析,提取前 3 个主成分因子得分向量作图,如图 8 所示。第 1 主成分的贡献率为 74.77%,第 2 主成分的贡献率为 10.63%,第 3 主成分的贡献率为 5.92%。

从图 8 中可以看出,不同种类食醋的绝大部分

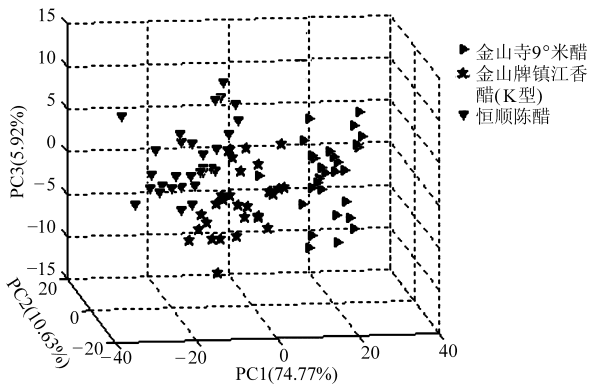


图8 3种食醋的3维主成分得分图

Fig.8 Diagram of 3-D PC scores from three kinds of vinegar

样本在3维主成分分布图中分布差异比较明显,可直接通过主成分分析区分开,而另一部分在主成分分布图中有一定的重叠,因此可以考虑采用模式识别方法将其区分开。

2.3.3 3种食醋的线性判别分析

图9是不同主成分数下的线性判别分析(LDA)识别率,从图中可以看出,模式的识别率随着主成分的增加而增加,当主成分数为3时,模型即可取得良好的识别效果,训练集和预测集中LDA模型区分3种食醋的准确率分别为96.67%和100%;当主成

分数为12时,模型的整体识别率最好,此时,模型对训练集和预测集中样本的识别率均为100%。

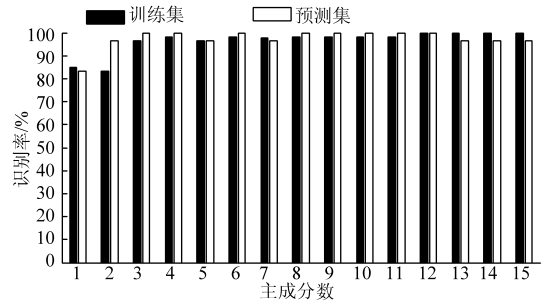


图9 不同主成分数下的LDA判别分析识别率

Fig.9 Identification rates of LDA model using different PCs

3 结束语

采用自制的酒醋类嗅觉可视化检测仪分析镇江市产的不同原料食醋风味,通过一系列硬件和实验条件优化,发现在不同的挥发时间下,相机的总体稳定性优于扫描仪的稳定性,且传感器阵列的挥发时间为15 min时最为稳定,与食醋的响应最大。采用主成分分析结合LDA对3种食醋所挥发的的气味进行识别,独立食醋样本的识别率可达到为100%。因此利用嗅觉可视化传感器技术在食醋气味客观、整体的表征上具有良好的前景。

参 考 文 献

- 赵杰文,陈全胜. 茶叶质量与安全检测技术及分析方法[M]. 北京:中国轻工业出版社,2011.
- GB/T 18623—2011 地理标志产品 镇江香醋[S]. 2002.
- 邹小波,张健,赵杰文. 嗅觉可视化技术及其对四种食醋的识别[J]. 农业工程学报,2008,24(6):165~168.
Zou Xiaobo, Zhang Jian, Zhao Jiewen. Identification of four vinegars by olfaction visualization technology[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering,2008,24(6):165~168. (in Chinese)
- Rakow N A, Suslick K S. A colorimetric sensor array for odour visualization [J]. Nature,2000,406(17):710~713.
- Suslick K S, Rakow N A, Avijit Sen. Colorimetric sensor arrays for molecular recognition [J]. Tetrahedron,2004,60(49):11133~11138.
- Neal A Rakow, Avijit Sen, Michael C Janzen, et al. Molecular recognition and discrimination of amines with a colorimetric array [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005,44(29):4528~4532.
- Bremner H A. A convenient easy to use system for estimating the quality of chilled seafood [J]. Fish Processing Bulletin,1985,7:59~70.
- Qin Hui, Huo Danqun, Zhang Liang. Colorimetric artificial nose for identification of Chinese liquor with different geographic origins[J]. Food Research International, 2012,45(1):45~51.
- 邹小波,赵杰文,殷小平,等. 嗅觉可视化技术在白酒识别中的应用[J]. 农业机械学报,2009,40(1):110~113.
Zou Xiaobo, Zhao Jiewen, Yin Xiaoping, et al. Chinese liquors identification by olfaction visualization technology [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009,40(1):110~113. (in Chinese)
- Huang Xingyi, Xin Junwei, Zhao Jiewen. A novel technique for rapid evaluation of fish freshness using colorimetric sensor array [J]. Journal of Food Engineering,2011,105(4):632~637.
- 黄星奕,周芳,蒋飞燕. 基于嗅觉可视化技术的猪肉新鲜度等级评判[J]. 农业机械学报,2011,42(5):142~145.
Huang Xingyi, Zhou Fang, Jiang Feiyan. Evaluation of pork freshness using olfaction visualization detection technique [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2011,42(5):142~145. (in Chinese)
- 孙宗保,邹小波,赵杰文. 几种中国传统名醋挥发性风味成分的比较研究[J]. 中国调味品,2010,35(9):34~41.
Sun Zongbao, Zou Xiaobo, Zhao Jiewen. Comparative study on volatile flavour compounds of several Chinese traditional famous vinegar[J]. China Condiment,2010,35(9):34~41. (in Chinese)