

贝类气味指纹模型的建立

丁媛¹ 徐茂琴² 缪芳芳¹ 蔡江佳¹ 周君¹ 张春丹¹ 李晔¹ 苏秀榕¹

(¹ 宁波大学海洋学院 浙江 宁波 315211; ² 宁波城市职业技术学院 浙江 宁波 315100)

摘要: 为建立一种快速有效的识别贝类的科学方法,运用电子鼻区分不同种类和不同加热温度的贝类,建立一个包含所有种类和温度的贝类模型,通过判别函数法对该模型进行验证。结果表明,电子鼻能够区分不同种类以及不同加热温度的贝类;建立的贝类气味指纹模型的成功率可达到95%以上。可知利用电子鼻建立贝类的气味指纹模型是可行的。该模型准确灵敏,可为食品特别是水产品的快速检测提供了依据。

关键词: 贝类; 电子鼻; 气味指纹; 模型识别

DOI: 10.11869/j.issn.100-8551.2014.05.

贝类多产于沿海,分布广泛,种类繁多。人们常以贝类的外部形态和生活习性作为其分类的依据,但采用这些性状对贝类进行分类在很多时候特别容易受到被观察对象的个体差异、生境变化等因素的干扰,尤其是在进行科、属等较高阶元划分时易受到分类者主观态度的影响。此外,同一种贝类因产地、养殖方式不同等因素也会有差别,尤其是在风味、口感方面。比如浙江一带的缢蛏,属宁海长街缢蛏最鲜,价格也最贵,但人们往往无法识别长街缢蛏的真伪,因此经常出现以次充好、欺骗购买者的现象。因此,建立一个科学、准确、快速的识别方法,意义重大。电子鼻的出现,开启了食品检测的新阶段,使食品尤其是水产品的快速鉴别成为可能^[1-2]。

电子鼻是一种能快速表征气味物质整体特征信息的智能感官分析仪器,具有检测时间短、客观性强、重复性高等优点^[3-5]。目前,电子鼻在果蔬品种和畜产肉类这方面的鉴别应用较多,可用来鉴别不同品种的甜瓜^[6]和不同年份的番茄种子^[7],也可以识别出不同部位的牦牛肉和普通牛肉^[8]。而电子鼻在水产品上的应用多为新鲜度的判定,柴春祥等^[9]用电子鼻技术检测了虾在不同试验条件下挥发性成分的变化,考察了保存温度和时间对虾挥发性成分的影响,证明了电子鼻可检测到这些变化。但是,目前电子鼻在水产品品种鉴别上的应用报道研究较少。在食品风味挥发性

物质应用上,电子鼻不能检测出挥发性物质的具体组分,但可以检测出样品整体的特征香气类型^[10]。不同贝类挥发性组分不同,在生产实践中对贝类品种进行证明或判别不需要获得具体的香气成分,可以利用电子鼻快速地对不同种类进行区分。本试验利用电子鼻,试图建立一个可以识别不同贝类气味指纹的模板,以达到快速鉴别的目的。

1 材料与方法

1.1 材料

鲜活贝类:毛蚶、泥蚶、青蛤、菲律宾蛤仔、彩虹明樱蛤、虾夷扇贝,均购于宁波市绿林水产市场,产自浙江。

1.2 方法

1.2.1 样品处理 贝类表面泥土擦净,开壳取肉,搅碎待用。

将装有0.2 g新鲜毛蚶肉、泥蚶肉、青蛤肉、菲律宾蛤仔肉、彩虹明樱蛤肉和扇贝柱的样品瓶放入烘箱中,在70、80、90、100、110、120和150℃温度下加热30 min,取出待测。另取0.2 g新鲜的对应贝类作为对照。将样品从烘箱中取出后冷却30 min,并使之达到顶空平衡后使用电子鼻检测。每一温度做5个平行样。

1.2.2 电子鼻检测 德国AIRSENSE公司生产的型

收稿日期: 2012-10-09 接受日期: 2014-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(03771665)

作者简介: 丁媛,女,主要从事食品加工与贮藏研究。E-mail: sxttydingyuan@163.com

通讯作者: 苏秀榕,女,教授,主要从事食品科学与工程、生物化学与分子生物学研究。E-mail: suxiurong@nbu.edu.cn

号为 PEN3 的便携式电子鼻系统, 含有 10 个不同的金属氧化物传感器, 该电子鼻具有自动调整、自动校准及系统自动富集的功能。系统会在开始检测样品前发出检测信号准备, 测定 200s, 完成检测后进行系统清零。本试验中电子鼻信号数据的采集时间为 199s 和 200s。

1.3 数据处理方法

运用电子鼻配套的 WinMuster 软件对电子鼻采集的样品数据进行线性判别分析(LDA)和判别函数分析(DFA)。对于 LDA 分析, 总贡献率超过 70% ~ 85% 的方法即可使用^[11]。

2 结果与分析

2.1 加热温度与贝类挥发性气味的关系

2.1.1 不同温度下 6 种贝类挥发性气味指纹 图 1 是不同加热温度下 6 种贝类的电子鼻 LDA 分析图。经分析可得, 彩虹明樱蛤、菲律宾蛤仔、毛蚶、泥蚶、青蛤和扇贝的 LDA 总贡献率分别为 91.179%、80.103%、90.682%、81.063%、90.538% 和 88.459%, 可见 LDA 分析可用于区分不同温度下这 6 种贝类的

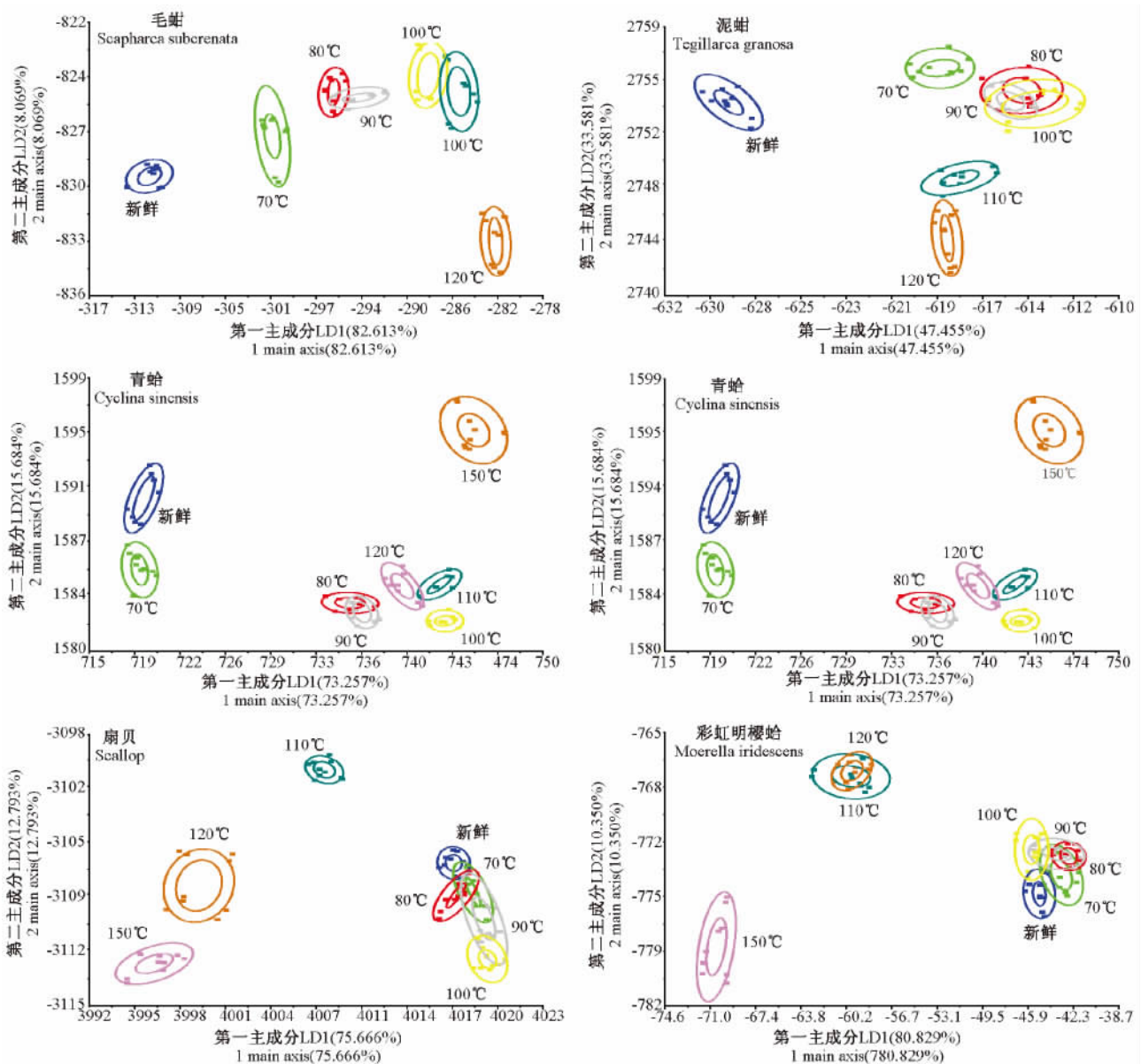


图 1 不同加热温度下不同贝类的 LDA 分析图

Fig. 1 Linear discriminant analysis for different shellfish at different temperature conditions

挥发性气味。由图可见,这 6 种贝类各自的挥发性气味会随着加热温度的变化分布在不同区域,且呈现一定的变化趋势,因此,电子鼻可以区分不同加热温度下贝类的挥发性气味变化。

2.1.2 同一温度下 6 种贝类挥发性气味指纹 图 2 为未加热、90℃、150℃ 温度下 6 种贝类的 LDA 分析图。经分析可得,未加热、90℃、150℃ 的贝类样品的 LDA 总贡献率分别为 86.741%、89.984% 和 81.943%。由图可见,同一温度下的不同贝类的挥发性气味基本没有重叠,说明电子鼻可以区分相同加热温度下的不同贝类。毛蚶和泥蚶的气味指纹距离较近,但随着温度的升高,距离越来越远。90℃ 时,彩虹明樱蛤、菲律宾蛤仔和青蛤的气味指纹聚集在一起,但没有重叠。扇贝的气味指纹距其它 5 种贝类距离较远。

2.2 贝类气味指纹模板的建立

将电子鼻采集到的不同加热温度的青蛤、菲律宾蛤仔、彩虹明樱蛤、毛蚶、泥蚶和扇贝的样本用电子鼻分析软件建立贝类种类的模型,用 LDA 法进行分析,其结果见图 3。在所建立的贝类种类的模型中,青蛤、菲律宾蛤仔、彩虹明樱蛤的气味指纹有所重叠,泥蚶和

毛蚶的气味指纹有所重叠,扇贝则单独在一个区域。在贝类种类一定的前提下,随着加热温度的升高,同一种贝类的气味会发生变化,但是仍可以与其它贝类区分,由图 3 可见,同种贝类的气味虽受加热温度影响,但是还在同一个椭圆,即一个气味区域中。因此,无论加热温度如何变化,电子鼻都能够准确地识别出不同种类的贝类。LDA 分析可用于区分不同种类的贝类。然而使用贝类种类模型鉴别未知种类的贝类需要提供新样品来验证模型的准确性。

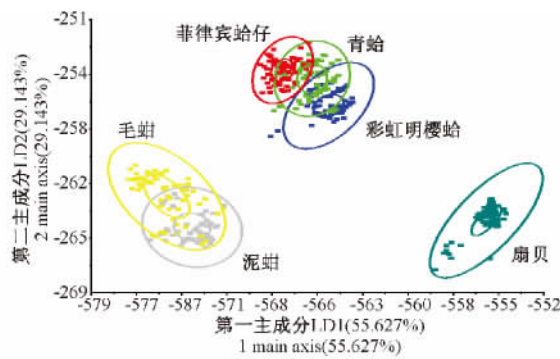


图 3 贝类的 LDA 分析

Fig. 3 Linear discriminant analysis for different shellfish

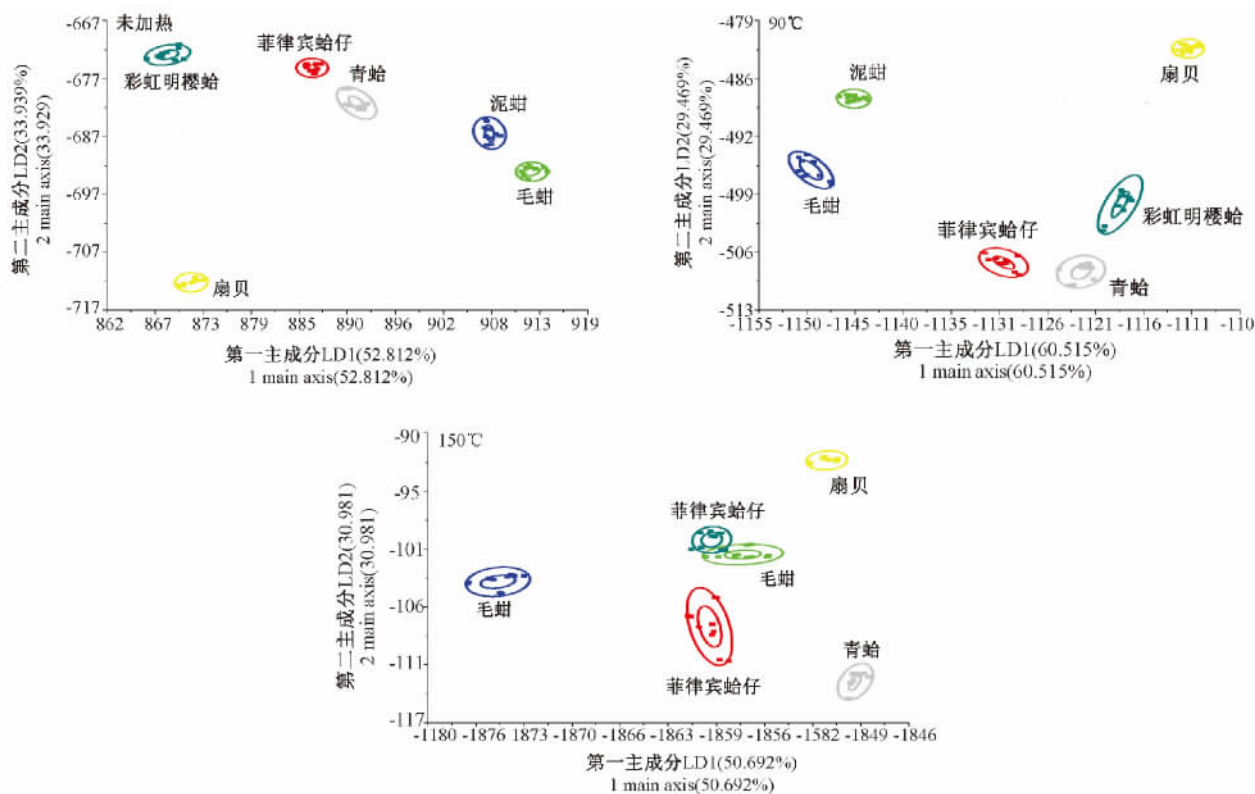


图 2 同一温度下 6 种贝类的 LDA 分析图

Fig. 2 Linear discriminant analysis for different shellfish at the same temperature conditions

表 1 电子鼻对贝类的识别结果
Table 1 Identification of shellfish by Electronic nose

实际种类 Actual kind	识别方法 Identification method			
	欧氏距离 Euclidean Distance	马氏距离 Mahalanobis distance	相关性 Correlation	判别函数法 Discriminant function method
彩虹明樱蛤 <i>Moerella iridescens</i>	5 例全部识别为彩虹明樱蛤 5 cases were all identified as <i>Moerella iridescens</i>	5 例全部识别为彩虹明樱蛤 5 cases were all identified as <i>Moerella iridescens</i>	5 例全部识别为彩虹明樱蛤 5 cases were all identified as <i>Moerella iridescens</i>	5 例全部识别为彩虹明樱蛤, 确定性分别为 99.67% , 99.94% ,95.37% ,100.00% ,100.00% 。 5 cases were all identified as <i>Moerella iridescens</i> . Definiteness was 99.67% ,99.94% ,95.37% ,100.00% ,100.00% .
毛蚶 <i>Scapharca subcrenata</i>	5 例全部识别为毛蚶 5 cases were all identified as <i>Scapharca subcrenata</i>	5 例全部识别为毛蚶 5 cases were all identified as <i>Scapharca subcrenata</i>	5 例全部识别为毛蚶 5 cases were all identified as <i>Scapharca subcrenata</i>	5 例全部识别为毛蚶, 确定性分别为 96.22% ,99.89% , 99.59% ,99.28% ,99.18% 。 5 cases were all identified as <i>Scapharca subcrenata</i> . Definiteness was 96.22% ,99.89% ,99.59% ,99.28% ,99.18% .
扇贝 <i>Scallop</i>	5 例全部识别为扇贝 5 cases were all identified as <i>Scallop</i>	5 例全部识别为扇贝 5 cases were all identified as <i>Scallop</i>	5 例全部识别为扇贝 5 cases were all identified as <i>Scallop</i>	5 例全部识别为扇贝, 确定性分别为 99.94% ,99.99% , 100.00% ,100.00% ,100.00% 。 5 cases were all identified as <i>Scallop</i> . Definiteness was 99.94% ,99.99% ,100.00% ,100.00% ,100.00%
泥蚶 <i>Tegillarca granosa</i>	5 例全部识别为泥蚶 5 cases were all identified as <i>Tegillarca granosa</i>	5 例全部识别为泥蚶 5 cases were all identified as <i>Tegillarca granosa</i>	5 例全部识别为泥蚶 5 cases were all identified as <i>Tegillarca granosa</i>	5 例全部识别为泥蚶, 确定性分别为 91.18% ,93.33% , 99.04% ,96.78% ,98.20% 5 cases were all identified as <i>Tegillarca granosa</i> . Definiteness was 91.18% ,93.33% ,99.04% ,96.78% ,98.20%
菲律宾蛤仔 <i>Ruditapes philippina</i>	5 例全部识别为菲律宾蛤仔 5 cases were all identified as <i>Ruditapes philippina</i>	5 例全部识别为菲律宾蛤仔 5 cases were all identified as <i>Ruditapes philippina</i>	5 例全部识别为菲律宾蛤仔 5 cases were all identified as <i>Ruditapes philippina</i>	5 例全部识别为菲律宾蛤仔, 确定性分别为 99.98% , 99.99% ,99.97% ,95.86% ,99.97% 。 5 cases were all identified as <i>Ruditapes philippina</i> . Definiteness was 99.98% ,99.99% ,99.97% ,95.86% ,99.97%
青蛤 <i>Cyclina sinensis</i>	5 例全部识别为青蛤 5 cases were all identified as <i>Cyclina sinensis</i>	5 例全部识别为青蛤 5 cases were all identified as <i>Cyclina sinensis</i>	5 例全部识别为青蛤 5 cases were all identified as <i>Cyclina sinensis</i>	5 例全部识别为青蛤, 确定性分别为 99.98% ,98.57% , 88.01% ,90.53% ,90.53% 。 5 cases were all identified as <i>Cyclina sinensis</i> . Definiteness was 99.98% ,98.57% ,88.01% ,90.53% ,90.53%

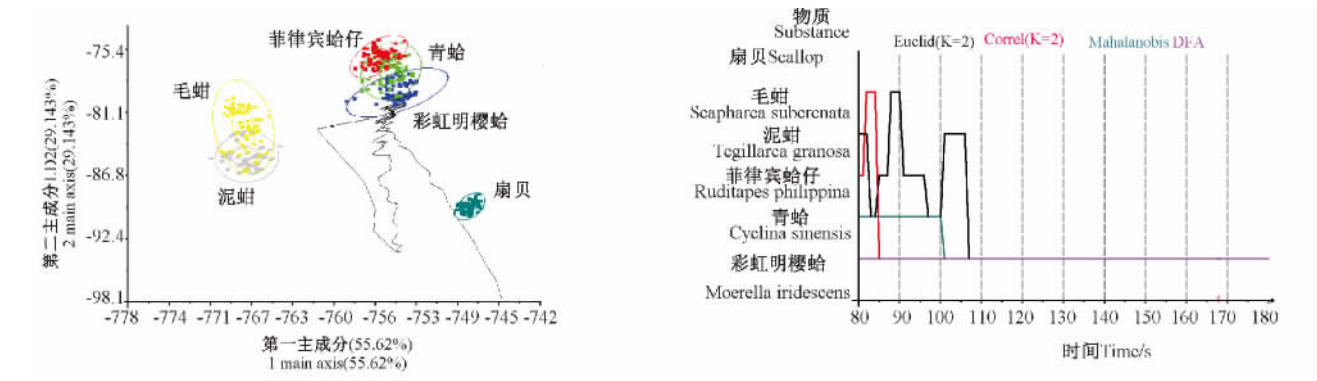


图 4 彩虹明樱蛤的验证结果
Fig.4 Validation results of *Moerella iridescens*

2.3 模型的验证和贝类种类的鉴别

分别取不同的彩虹明樱蛤、青蛤、菲律宾蛤仔、毛蚶、泥蚶和扇贝样品,用判别函数(DFA) 法验证模型的准确性,由图 4 ~ 图 9 可以看出,不同种类待测样品

的气味曲线穿过模型中气味数据点,经过电子鼻分析,将待测样品进行归类、判定,找出待测样品所属的数据区域,如图 4 所用的未知样品为彩虹明樱蛤,该待测样品可以通过该模板,找到模板中彩虹明樱蛤所在的气



图 5 毛蚶的验证结果

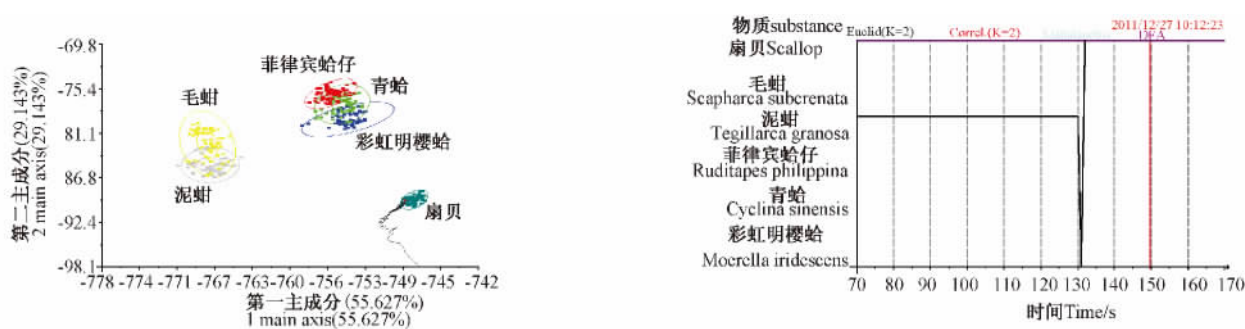
Fig. 5 Validation results of *Scapharca subcrenata*

图 6 扇贝的验证结果

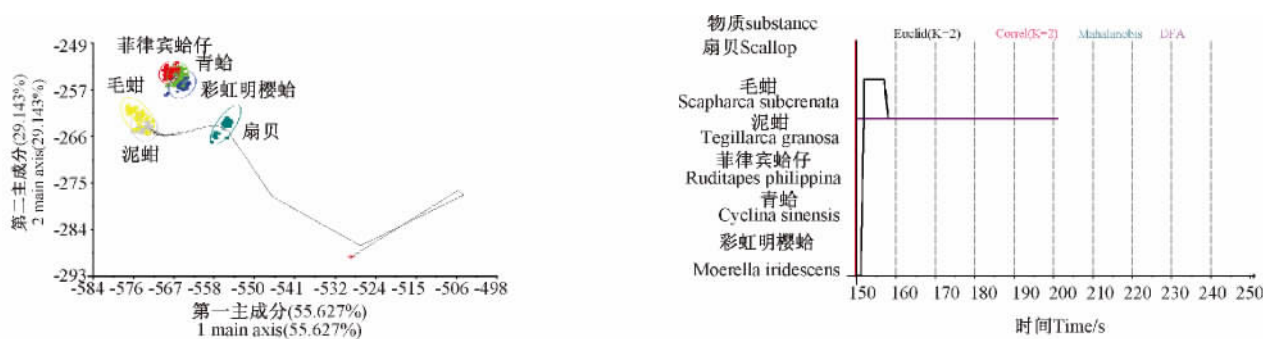
Fig. 6 Validation results of *Scallop*

图 7 泥蚶的验证结果

Fig. 7 Validation results of *Tegillarca granosa*

味区域,从而确定待测样品的种类。之后,进一步运用欧氏距离、马氏距离、相关性、判别函数(DFA)法对待测样品进行鉴定,确定其为何种贝类。由表1可知,欧氏距离、马氏距离、相关性、判别函数等方法均能很好

地鉴别贝类,其中DFA判别的确定性基本大于95%,说明电子鼻能很好地将不同种类的贝类区分开。青蛤、菲律宾蛤仔和彩虹明樱蛤之间偶尔会出现误判,说明这3种贝类气味较为相近。

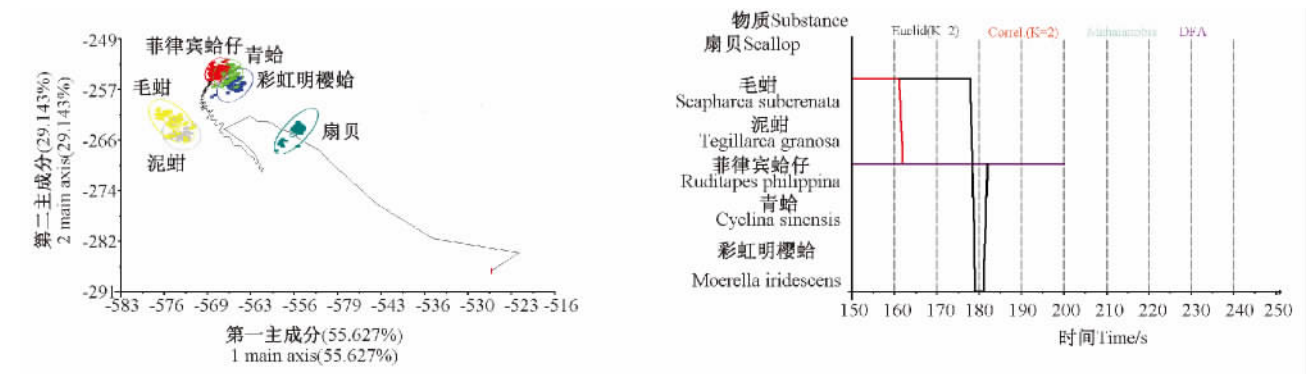


图 8 菲律宾蛤仔的验证结果
Fig. 8 Validation results of *Ruditapes philippina*

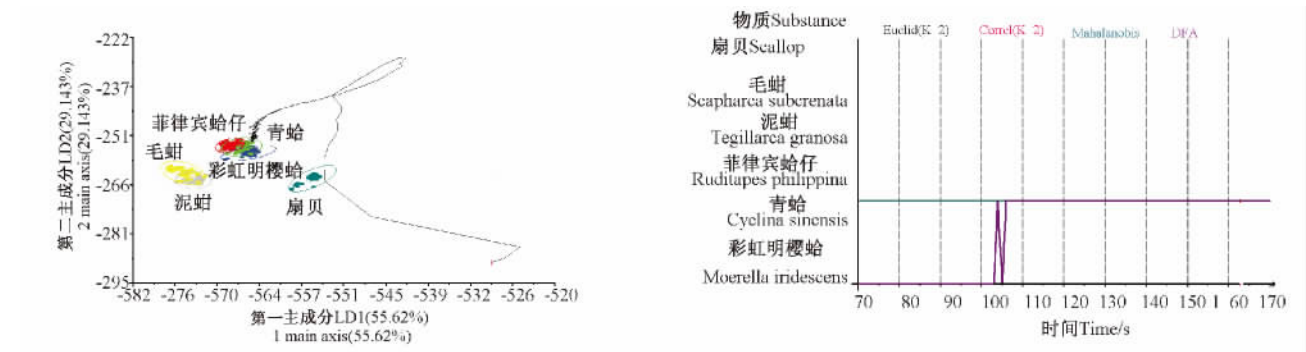


图 9 青蛤的验证结果
Fig. 9 Validation results of *Cyclina sinensis*

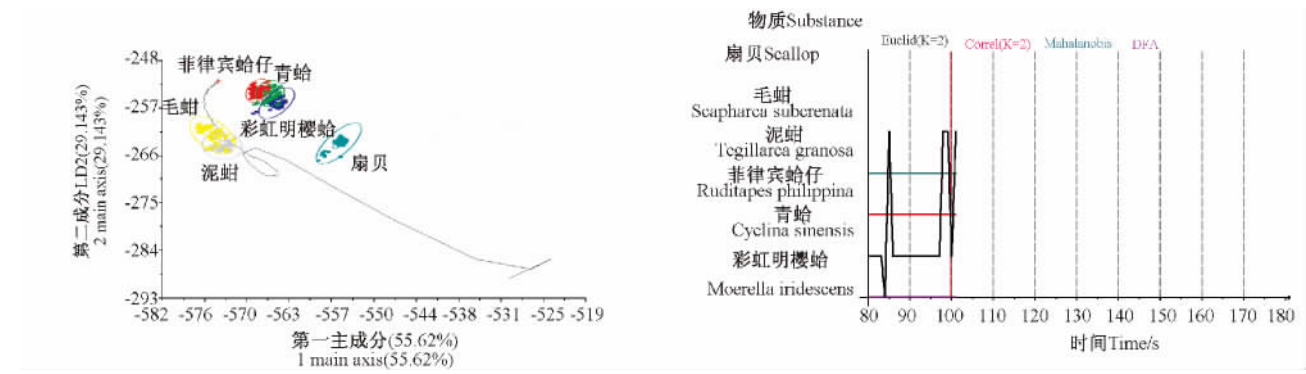


图 10 缢蛏的验证结果
Fig 10 Validation results of *Sinonovacula constricta*

图 10 为该模型对缢蛏样品的判别,由图可看出缢蛏样品的气味指纹无法在该模型中找到数据归属点,因此无法判别。这也从另一方面说明了该模型的准确性。

3 讨论

电子鼻可以采集不同贝类的气味指纹数据,通过线性判别分析(LDA)和判别函数分析(DFA),建立气味指纹模型。本试验采集了青蛤、菲律宾蛤仔、彩虹明樱蛤、毛蚶、泥蚶和扇贝的气味指纹,建立了一个包含这 6 种贝类的模型。经过验证,该模型可以很好的识别出未知贝类的种类,且识别率基本在 95% 以上;对于不在该模型里的缢蛏,则无法识别。说明,该模型的建立是成功准确的。

通过对所有贝类气味指纹的 LDA 分析,发现青蛤、菲律宾蛤仔和彩虹明樱蛤的气味指纹有重叠部分,毛蚶和泥蚶的气味指纹有重叠部分,说明青蛤、菲律宾蛤仔和彩虹明樱蛤的气味较为相近,毛蚶和泥蚶的气味较为相近。本试验中的 6 种贝类均属于软体动物门中的瓣鳃纲,具有一定的相似性。但它们分属于不同目,扇贝属于珍珠贝目^[12],毛蚶和泥蚶属于列齿目^[13],青蛤、菲律宾蛤仔、彩虹明樱蛤则为真瓣鳃目。在真瓣鳃目里,青蛤、菲律宾蛤仔、彩虹明樱蛤又归为帘蛤科^[14]。结合本试验中的气味指纹模型,可以看出,贝类气味的差异程度与其科属的划分有一定的关系,可以以此作为依据,进行大量的试验,收集数据,建立不同贝类的气味模型,为贝类科属的划分提供科学便捷的方法。

为了提供更可靠的依据,可以把电子鼻检测与 GC-MS 方法结合起来,分析出不同贝类的各自特征呈味物质及其所占的比例,分析不同种类间的差别,为贝类检测和合理加工提供依据。

4 结论

运用电子鼻对毛蚶、泥蚶、青蛤、菲律宾蛤仔、彩虹明樱蛤和扇贝进行分析,建立贝类气味指纹模型,通过 LDA 分析、欧氏距离、马氏距离、相关性、判别函数等

模式识别方法对不同种类的贝类进行鉴别。结果表明,电子鼻既可以很好的区分不同种类未加热的新鲜贝类,又可以区分相同加热温度下的不同贝类。将全部温度的数据汇集起来,可以建立一个贝类的气味指纹模型,并且所建立的贝类气味指纹模型成功率高,方法简单易行,无论是新鲜还是加热过的贝类,均可以通过该模型找到其所属种类。与此同时,还可从该模型看出不同贝类气味的差异程度。该方法可以广泛的应用于食品尤其是水产品品质的鉴别,有利于市场的安全稳定。

参考文献:

- [1] 刘文,张悦容,张腾军,王求娟,陈义芳,苏秀榕. 牡蛎体液风味物质的 GC-MS 分析[J]. 核农学报, 2013, 27(1): 81-85
- [2] 郑平安,孙静,全晶晶,张亮,刘文,李晔,张春丹,苏秀榕. 贮藏温度对鲈鱼品质的影响研究[J]. 核农学报, 2013, 27(1): 75-80
- [3] 胡晓晖. 电子鼻实验平台的设计与构建研究[D]. 浙江: 浙江工商大学, 2011
- [4] John - Erik H, Frank L, Jens P W, Annette V. Detection of rancidity in freeze stored turkey meat using a commercial gas-sensor array system[J]. Sensors and Actuators, 2006, 116(1-2): 78-84
- [5] Tiina R, Hanna-Leena A, Tiina R, Eija S, Maria S, Raija. Application of an electronic nose for quality assessment of modified atmosphere packaged shrimp meat[J]. Food Control, 2006, 17(1): 5-13
- [6] 程绍明,马杨琿,周博,王永维,王俊. 基于电子鼻的番茄种子不同储藏时间的鉴别研究[J]. 传感技术学报, 2011, 24(7): 941-945
- [7] 唐晓伟,张万清,耿利华,何洪巨. 电子鼻评价甜瓜成熟度及风味的研究[J]. 中国农学通报, 2010, 26(21): 75-80
- [8] 贾洪锋,卢一,何江红. 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
- [9] 柴春祥,凌云. 电子鼻检测虾新鲜度的研究[J]. 食品科技, 2010, 35(2): 246-249
- [10] 李国鹏,贾惠娟,李红旭,滕元文. 利用电子鼻对不同梨品种进行区分的初步研究[J]. 浙江农业学报, 2011, 23(5): 1029-1033.
- [11] 黄建,王霞,侯云丹,苏秀榕. 加热温度对牡蛎挥发性风味成分的影响[J]. 核农学报, 2012, 26(2): 311-316
- [12] 张新明,顾成柏,王秀敏. 扇贝营养价值研究进展[J]. 养殖与饲料, 2009, 8(9): 58-60
- [13] 黄演君,宋丽艳,于荣敏. 毛蚶多肽提取物的体外免疫活性[J]. 中国生化药物杂志, 2011, 32(4): 273-280
- [14] 李太武,季延宾,苏秀榕. 浙江沿海彩虹明樱蛤营养物质积累的多元分析[J]. 水产学报, 2007, 31(S1): 88-91

Establish an Identification Model for Shellfish with the Electronic Nose

DING Yuan¹ XU Mao-qin² MIAO Fang-fang¹ CAI Jiang-jia¹ ZHOU Jin¹
ZHANG Chun-dan¹ LI Ye¹ SU Xiu-rong¹

(¹*School of Marine Sciences , Ningbo University , Ningbo , Zhejiang 315211;*

²*Ningbo City College of Vocational Technology , Ningbo , Zhejiang 315100)*

Abstract: Developing a scientific processing method to distinguish different shellfish effectively. Use the electronic nose to detect the different kinds and heating temperature of shellfish , and establish an model for shellfish. In addition , testing the Correctness of the model by discriminant function. The electronic nose is able to distinguish the different shellfish and different heating temperature; and the flavor fingerprint model is confirmed accurately with higher than 95% success rate. With the establishment of the flavor fingerprint model , electronic nose is able to quickly detect the species of different shellfish , providing a basis testing for food especially aquatic products.

Key words: Shellfish; Electronic nose; Flavor fingerprint; Model identification