

利用电子鼻技术预测冰温贮藏牛肉的新鲜度变化

孙天利¹, 岳喜庆¹, 张平², 李江阔², 张鹏²

1(沈阳农业大学食品学院, 辽宁 沈阳, 110866) 2(国家农产品保鲜工程技术研究中心(天津), 天津, 300384)

摘 要 将牛肉贮藏在其冰点温度范围内($-1.7^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$), 并对贮藏期间牛肉的品质指标(菌落总数、挥发性盐基氮、感官色泽、感官气味) 进行测定, 同时用 PEN3 电子鼻对相应的牛肉挥发性气体物质进行检测。结果表明: 贮藏期间牛肉的挥发性气体成分越来越多, 不同贮藏时间的特征响应之间存在明显的差异性; 电子鼻的 2 号、7 号和 9 号传感器对检测牛肉挥发性气体物质的作用大, 基本可以涵盖所有的检测信息; 利用 PCA 和 LDA2 种分析可以有效区分不同贮藏期的牛肉。通过电子鼻建立的模型可以很好地预测冰温贮藏牛肉不同贮藏时间的 TVB-N 值、菌落总数、感官色泽评分值以及感官气味评分值。

关键词 牛肉, 电子鼻, 品质, 预测

牛肉在冷藏过程中, 随着贮藏时间的延长而逐渐变质, 除了质地、色泽外, 气味也越来越大, 直至令人无法接受。目前, 对贮藏过程中牛肉的挥发性物质的测定的方法主要是采用气象色谱-质谱连用仪(GC-MS), 但操作方法较为复杂, 不仅需要通过预处理样品进行香气成分的提取, 而且检测的时间也较长, 数据处理起来也比较麻烦^[1]。

电子鼻采用的是人工智能技术, 通过气敏传感器阵列来感知和识别挥发性香气物质, 进而对气味进行客观判别^[2-3]。电子鼻的智能传感器的矩阵系统中包含有不同类别的传感器, 使其可以更能准确模拟鼻子系统快速识别挥发性香气成分。而且可通过电子鼻得到某挥发性成分具体的身份证明(指纹图谱)^[4-5], 从而辅助实现对气味更系统化、科学化的判断与分析^[6-14]。

本文将通过对冰温贮藏下的牛肉进行贮藏挥发性物质的电子鼻测定, 并同时与测定的菌落总数值、TVB-N 值、感官评价(气味、色泽) 进行结合, 通过电子鼻建立预测模型并对冰温贮藏期间低温牛肉品质指标进行预测。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

牛胴体上位于十二和十三脊椎之间的背最长肌(公黄牛牛, 平均年龄 2 岁, 平均体重 450 kg, 天津武清屠宰场)。

第一作者: 博士研究生(岳喜庆教授为通讯作者, E-mail: yxqsya@126.com)。

收稿日期: 2013-11-13, 改回日期: 2014-02-17

1.2 主要仪器与设备

PEN3 电子鼻, 德国 Airsense 公司。

PEN3 电子鼻含有 10 个不同的金属氧化物传感器, 组成传感器阵列, 其主要性能如表 1 所示。PEN3 电子鼻是以电导率的比值 G/G_0 来进行数据的处理和模式的识别的, 其中 G 为传感器接触到挥发性物质后产生的电导率, G_0 为传感器经过标准活性炭过滤气体所产生的电导率。其敏感性为 1 mL/m^3 。

表 1 电子鼻标准传感器阵列及其性能
Table 1 Standard sensor arrays and performance in electronic nose PEN3

序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	对芳香性物质敏感
2	W5S	灵敏度高, 对氮氧化物反应灵敏, 尤其是对阴性氮氧化物感应更加灵敏
3	W3C	对芳香成分的检测, 主要对氨水灵敏
4	W6S	主要对氢气敏感
5	W5C	主要检测烷烃、芳香型化合物, 极性很小的化合物
6	W1S	主要对环境中的甲烷敏感, 灵敏度大
7	W1W	主要对硫化物敏感。另外, 对很多的萜烯类和有机硫化物也都很敏感
8	W2S	对乙醇灵敏, 对羰基也都有响应
9	W2W	对芳香成分和有机硫化物敏感
10	W3S	用于烷烃高浓度检测, 对甲烷非常敏感

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

将案板和刀具经体积分数 75% 乙醇棉球擦拭, 去掉肉样上的筋膜及多余脂肪, 分割成 20g 大小的每份, 并用阻隔性好的多功能复合薄膜袋进行普通包装。在温度设定为 $-1.7^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 的冰温库中贮藏(通过之前的研究已确定此牛肉样品的冰点温度为

-1.9℃), 每4 d 取样1次进行指标测定。

1.3.2 菌落总数的测定

依照食品安全国家标准 GB 4789.2-2010《食品卫生微生物学检验 菌落总数测定》进行测定。

1.3.3 TVB-N 的测定

按照 GB/T5009·44-2003 中半微量定氮法进行测定。

1.3.4 感官评价

参照宋宏新^[3]和王永林^[4]等方法并做相应的改动,由5名评判小组成员对牛肉色泽和气味给出评判,评判标准是:4=颜色鲜红、有光泽或有牛肉的清香;3=颜色浅褐红、紫红,光泽稍暗或气味良好;2=颜色为褐红色,无光泽或气味微酸;1=颜色褐红发灰白或气味酸臭。

1.3.5 电子鼻对挥发性物质的测定

将带有包装袋的冷鲜牛肉在空气中恢复到室温,然后除去包装袋,将牛肉分装在240 mL的塑料杯中,保鲜膜迅速封口,使其充分地释放挥发组分。采用直接顶空吸气法吸附挥发性物质,直接将进样针头插入含有牛肉的密封塑料杯中,电子鼻开始进行测定。

测定条件为:采样时间为1 s/组;样品准备时间为5 s;传感器自清洗时间为70 s;传感器归零时间为10 s;进样流量为300 mL/min;分析采样时间为80 s。

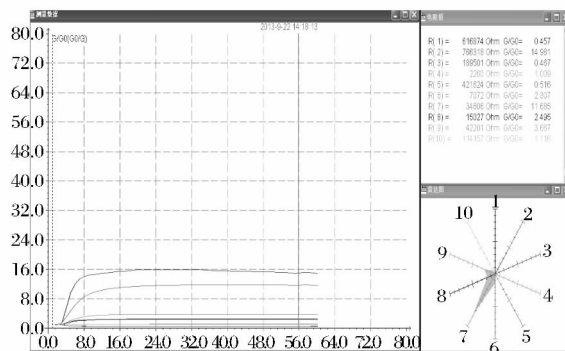
2 结果与分析

2.1 电子鼻对牛肉挥发物的特征响应图

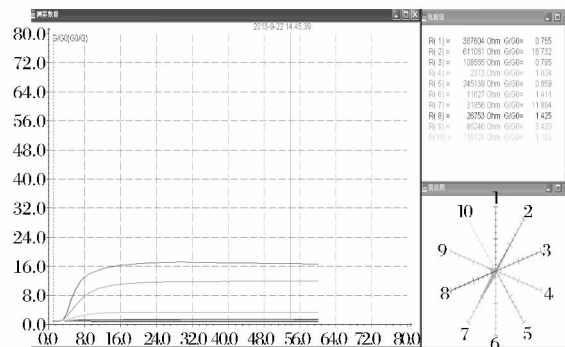
图1(a)~图1(g)分别是牛肉冰温贮藏0、4、8、12、16、20和24 d时,电子鼻10个传感器对牛肉挥发物响应曲线图。从图1(a)~图1(g)中能清楚的看出,几个检测点的响应值之间存在明显的差异,随着贮藏时间的延长,传感器响应也越来越强烈。可见,挥发性气味物质随贮藏时间的延长而逐渐增加。

2.2 电子鼻的传感器区分贡献率分析(LOADING分析)

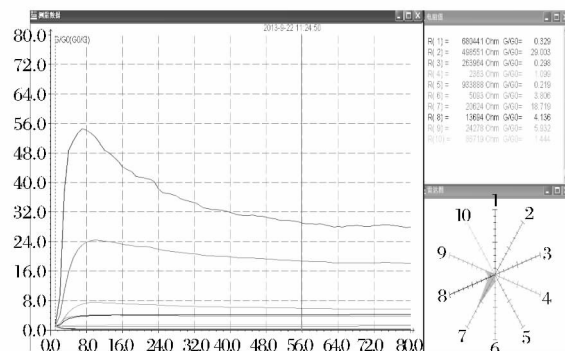
电子鼻的传感器贡献率分析如图2所示。从图2中可见,2号和7号传感器,即W5S和W1W对第一主成分区分贡献率最大,其次是9号传感器——W2W,其中7号传感器对第二主成分区分贡献率最大。两个主成分的总贡献率为99.34%,基本上涵盖了样品的原始信息。2号、7号和9号传感器在此牛肉挥发性物质测定中作用较大,其他传感器的作用相对较小。



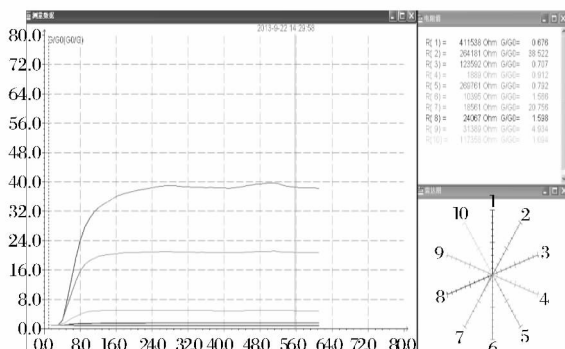
(a) 冰温贮藏 0 d



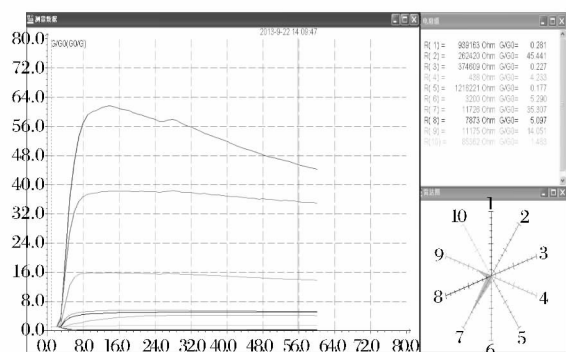
(b) 冰温贮藏 4 d



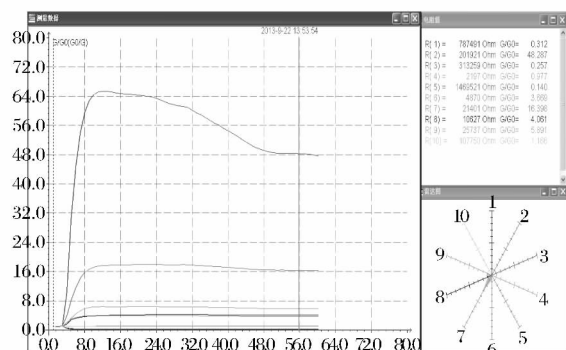
(c) 冰温贮藏 8 d



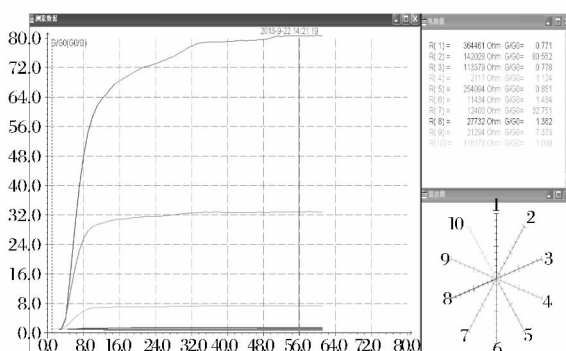
(d) 冰温贮藏 12 d



(e) 冰温贮藏 16 d



(f) 冰温贮藏 20 d



(g) 冰温贮藏 24 d

图 1 电子鼻对牛肉挥发物响应曲线图

其中: 传感器 1(W1C); 传感器 2(W5S); 传感器 3(W3C); 传感器 4(W6S); 传感器 5(W5C); 传感器 6(W1S); 传感器 7(W1W); 传感器 8(W2S); 传感器 9(W2W); 传感器 10(W3S)。

2.3 电子鼻的主成分分析(PCA)

随着贮藏时间的延长,牛肉的新鲜度不断下降,所挥发出的气味物质也随之增多。电子鼻对所测定的数据进行主成分分析,以此考察电子鼻技术在对牛肉冰温鲜度检测方面的应用是否具有可行性。

冰温牛肉不同储藏时间的挥发物 PCA 分析结果及 PCA 区分度分析结果如图 3 和表 2 所示。在相关

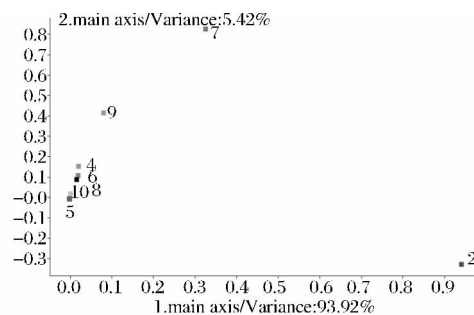


图 2 传感器贡献图

Fig. 2 Variance of sensors based on data of beef in controlled freezing point storage

性矩阵模式下,第一主份贡献率为 93.22%,第二主成分贡献率为 6.06%,3 个主成分累积区分贡献率为 99.28%,所以这两个主成分已经基本代表了样品的主要信息特征。区分度越接近于 1,则区分程度越好。由以下图表可见,贮藏 0、4、8、12、16、20、24 d 的挥发性气味物质在两个主成分上都有明显的差异。所以,不同贮藏天数的冷鲜牛肉的挥发性成分所处区域间无交叉,PCA 法可以有效区分不同贮藏期的冷鲜牛肉。

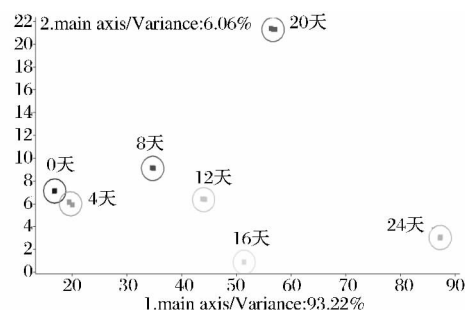


图 3 主成分分析(PCA) 图

Fig. 3 PCA based on data of beef in controlled freezing point storage

表 2 不同贮藏期牛肉的 PCA 区分度分析

Table 2 Discrimination power of PCA in different storage time

	0 d	4 d	8 d	12 d	16 d	20 d	24 d
0 d		0.981	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
4 d	0.981		0.999	1.000	1.000	1.000	1.000
8 d	1.000	0.999		0.999	1.000	1.000	1.000
12 d	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000
16 d	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000
20 d	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000
24 d	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	

2.4 冷鲜牛肉电子鼻的线性判别分析(LDA)

LDA 是将所获取的信息数据经线性组合而构造的判别函数,其可以最大限度地区分不同的样本

集^④。图4为冰温贮藏条件下电子鼻对牛肉在第一主成分上的线性判别分析图。第一主成分区分贡献率达85.69%,基本涵盖了产品的信息,第二主成分区分贡献率达10.17%,第一、第二主成分总的区分贡献率达95.85%。由图4可见,PEN3电子鼻对以冰温贮藏0、4、8、12、16、20、24 d的样本具有很好的区分性。所以,不同贮期的冷鲜牛肉可以通过电子鼻分析得到很好的区分,这与PCA分析的结果一致。

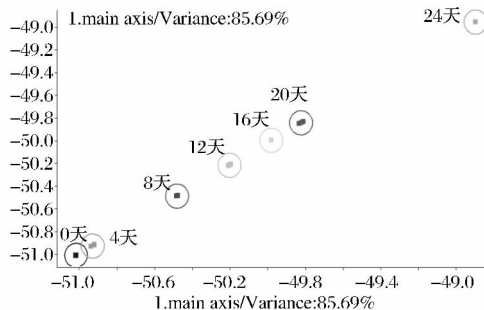


图4 线性判别分析(LDA)图

Fig. 4 LDA based on data of beef in controlled freezing point storage

2.5 冷鲜牛肉电子鼻的PLS分析及预测

电子鼻对不同贮期牛肉所产生的挥发性物质具有不同的响应信号,将这些信号分别与和新鲜度相关的指标(菌落总数、TVB-N值、感官色泽、感官气味)通过PLS分析相关联,建立内部模型。对利用此内部模型对未参与建模的冰温贮藏样品新鲜度进行电子鼻预测。

以实测值为横轴,以相同条件下电子鼻的预测值为纵轴,进行回归分析,结果如图5~图8所示。从图5~图8中可见,冰温贮藏条件下实测值TVB-N值、菌落总数、感官色泽评分和感官气味评分对电子鼻响应值的决定系数分别为0.999,0.988,0.928,0.940。所以预测值与实测值较为吻合,通过电子鼻可以有效预测冰温贮藏条件下的TVB-N值、菌落总数、感官色泽评分和感官气味评分,从而可以对冰温贮藏条件下的冷鲜牛肉货架期做出合理预测。

综合回归分析结果,电子鼻建立的模型可以很好地预测冰温贮藏条件下的TVB-N值、菌落总数、感官色泽评分值以及感官气味评分值。

3 结论

(1)从PEN3电子鼻的特征相应图可见,冰温贮藏条件下的电子鼻对挥发物质的相应随着贮藏时间的延长而加强,说明在贮藏期间,挥发性气体成分越

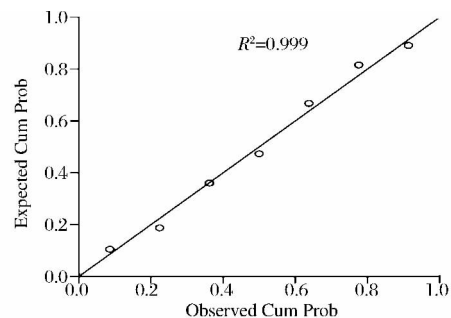


图5 实测TVB-N值与电子鼻预测值之间的回归分析

Fig. 5 Linear regression analysis of TVB-N

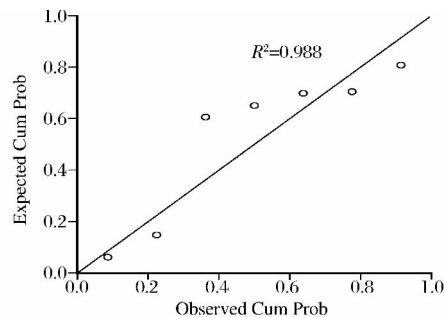


图6 实测菌落总数与电子鼻预测值之间的回归分析

Fig. 6 Linear regression analysis of total bacterial count

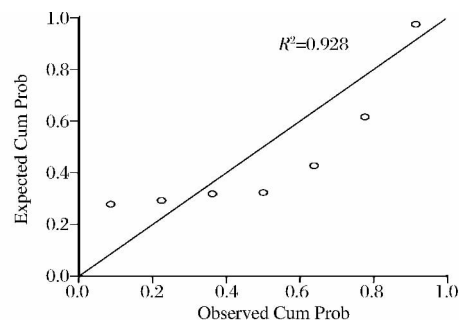


图7 实测感官色泽评分值与预测值之间的回归分析

Fig. 7 Linear regression analysis of color evaluation

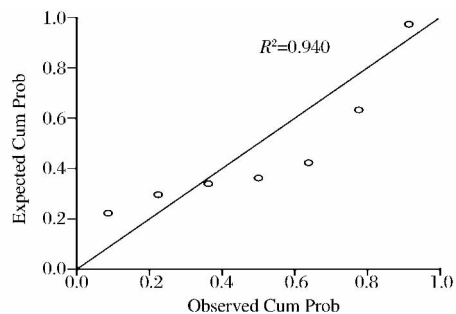


图8 实测感官气味评分值与电子鼻之间的回归分析

Fig. 8 Linear regression analysis of off-odour evaluation

来越多,不同检测点的检测值之间存在差异性。

(2) 通过 Loading 分析,传感器中 2 号、7 号、9 号传感器的贡献率较大,总贡献率达到 99% 以上,基本涵盖了所有的样品信息。

(3) PCA 和 LDA 都表明,主成分总的贡献率均在 95% 以上,基本涵盖了样品的信息。而且不同贮藏天数的冷鲜牛肉的挥发性成分在两个主成分上存在明显的差异,所以 PCA 和 LDA 两种分析可以有效区分不同贮期的牛肉。

(4) 通过电子鼻建立的模型对未参与建模的样品进行品质指标预测,结果表明模型可以很好地预测冰温贮藏条件下的 TVB-N 值、菌落总数、感官色泽评分值以及感官气味评分值,从而为冰温贮藏条件下的冷鲜牛肉品质的测定提供了有效而快捷的方法,对冷鲜肉的贮藏期间的品质监控意义深远。

参 考 文 献

- [1] 纪淑娟,张丽萍,卜庆状,等. 基于电子鼻技术对冷藏后南果梨货架期间气味的变化分析 [J]. 2012, 33(7): 123-126.
- [2] 海铮. 基于电子鼻的牛肉新鲜度检测 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006: 1-6.
- [3] 贾洪峰,卢一,何江红,等. 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(5): 358-363.
- [4] 王俊,胡桂仙,于勇,等. 电子鼻与电子舌在食品检测中的应用研究进展 [J]. 农业工程学报, 2004(2): 292-295.
- [5] 周亦斌,王俊. 电子鼻在食品感官检测中的应用进展 [J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(2): 129-132.
- [6] Bourrounet B, Talou T, Gaset A. Application of a multi-gas-sensor device in the meat industry for boar-taint detection [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1995, 27(1-3): 250-254.
- [7] Di Natale C, Macagnano A, Paolesse R, et al. Electronic nose and sensorial analysis: comparison of performances in selected cases [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998, 50(3): 246-252.
- [8] 董捷,张红城,李春阳. 电子鼻对不同地域的蜂胶气味测定的初步研究 [J]. 食品科学, 2008(10): 468-470.
- [9] 马淑凤,王周平,丁占生,等. 应用电子鼻技术对水蜜桃储藏期内品质变化的研究 [J]. 食品与生物技术学报, 2010(3): 390-394.
- [10] 于勇,王俊,周鸣. 电子鼻技术的研究进展及其在农产品加工中的应用 [J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2003(5): 111-116.
- [11] 张军,李小昱,王为,等. 电子鼻检测鲢鱼新鲜度的试验参数优化 [J]. 农业机械学报, 2009(4): 129-132+142.
- [12] 张军,李小昱,王为,等. 基于虚拟仪器的淡水鱼鲜度电子鼻测量系统 [J]. 农业工程学报, 2009(3): 110-113.
- [13] Blixt Y, Borch E. Using an electronic nose for determining the spoilage of vacuum-packaged beef [J]. International Journal of Food Microbiology, 1999, 46(2): 123-134.
- [14] 孙钟雷. 电子鼻技术在猪肉新鲜度识别中的应用 [J]. 肉类研究, 2008(2): 50-53.
- [15] 宋宏新,孙斌,薛海燕,等. 气调包装对冷鲜羊肉保鲜效果的影响研究 [J]. 食品科技, 2012(5): 98-102.
- [16] 王永林,赵建生. 含 CO 气调包装对冷却肉护色效果的研究 [J]. 肉类研究, 2010(8): 45-48.

The electronic nose usage in predicting the freshness of beef at freezing point storage

SUN Tian-li¹, YUE Xi-qing¹, ZHANG Ping², LI Jiang-kuo², ZHANG Peng²

1(College of Food, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

2(National Engineering and Technology Research Center of Agricultural Products Freshness Protection (Tianjin), Tianjin 300384, China)

ABSTRACT Beef was stored at freezing point ($-1.7^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$). Beef qualities (total bacteria count, TVB-N value, red color and off-odour) were determined during the storage and volatile substance of beef was detected using PEN3 electronic nose. The results showed that volatile substance of beef increased during storage and the responses of electronic nose were differences among different storage time. Sensor 2, 7 and 9 played a more important role than others in detection and they obtained most of volatile substance information. Beef with different storage time could be distinguished effectively using principle component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA). The model of electronic nose could predict well in total bacteria count, TVB-N value, red color and off-odour of beef in at different storage time.

Key words beef, electronic nose, quality, predict