



利用电子鼻区分多种贵州香禾糯的香味

孔 政, 赵德刚

(1.贵州大学贵州农业生物工程重点实验室, 贵阳 550025; 2.绿色农药与农业生物工程教育部重点实验室, 贵阳 550025; 3.山地植物资源保护与种质创新省部共建教育部重点实验室, 贵阳 550025; 4.贵州大学生命科学学院基因工程实验室, 贵阳 550025)

摘要: 为了区分贵州香禾糯不同品种所具有的香味特征, 利用电子鼻PEN3系统对贵州香禾糯高供鬼、苟央当、沟担当、苟岑高、从江香禾糯、苟高千的香味主成分进行采集和分析, 同时利用主成分分析法和线性判别法对香味特征响应值进行数据分析并利用GC-MS对比苟高千和来陇的香味成分, 结果证明电子鼻PEN3可以有效区分贵州香禾糯不同品种的香味特征。

关键词: 电子鼻; 贵州香禾糯; 嗅觉传感器; 嗅觉雷达图; 风味响应值

中图分类号: TS 212.7 文献标志码: A 文章编号: 1005-9989(2014)05-0260-05

DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2014.05.060

Electronic nose monitoring for distinguishing fragrance of aromatic glutinous rice from Guizhou

KONG Zheng, ZHAO De-gang

(1.Guizhou Key Lab of Agro-Bioengineering, Guizhou University, Guiyang 550025; 2.Key Laboratory of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Guizhou University, Ministry of Education, Guiyang 550025; 3.Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Germplasm Innovation in Mountainous Region, Guizhou University, Ministry of Education, Guiyang 550025; 4.College of Life Sciences, Guizhou University, Guiyang 550025)

Abstract: For distinguishing and classifying the fragrant character among the aromatic glutinous rice which were the Gao Gonggui, Gou Yangdang, Gou Dandang, Gou Cengao, Congjiang Xianghenuo and Gou Gaoqian from Guizhou province, we analyzed the major aromatic components by using the electronic nose (PEN3). The fragrant response value were obtained and analyzed by the principal component analysis (PCA) and linear discrimination analysis (LDA) of PEN3 systems. The fragrant components of Gou Gaoqian and Lai long were compared by the GC-MS. The results showed that electronic nose identify effectively the difference among the aromatic glutinous rice.

Key words: electronic nose; aromatic glutinous rice; smell sensor; smell radar; fragrant response value

收稿日期: 2013-12-11

基金项目: 贵州省重大科技专项(黔科合重大专项字[2012]6005号); 国家转基因生物新品种培育科技重大专项子项目(2013ZX08010-003); 国家转基因生物新品种培育科技重大专项子项目(2014ZX081008B-002); 国家转基因生物新品种培育科技重大专项子项目(2011ZX080-003)。

作者简介: 孔政(1981—), 男, 博士研究生, 研究方向为植物调控生物学。



稻米带给我们的不仅仅是一碗米饭^[1], 还有高水平的生活档次。随着世界经济的发展, 消费者渴望获得高品质的稻米以提高自己的生活水平。稻米的香味是衡量稻米品质的重要标准, 也是影响消费者购买欲望的主要因素之一。目前, 畅销世界的香米有2种: 产自印度的巴斯马蒂香米和产自泰国的茉莉香米。针对稻米香味的检测手段一般采取咀嚼法^[2]、KOH溶剂法^[3-4]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[5]等。但是, 前2种方法主要依靠人的嗅觉器官, 无法量化区分香味特征, 而GC-MS检测方法费用昂贵, 所检测出的香味成分很难与人类嗅觉感官进行系统化对照。利用电子鼻传感器阵列系统技术, 可以弥补这些缺点。电子鼻(Electronic noses)是一种模仿生物嗅觉的电子系统, 包括一组交叉敏感的电化学传感器阵列和模式识别系统, 可以辨别复杂的气味, 具有响应速度快、易于使用等优点^[6]。因此, 电子鼻在食品、环境监测、医学、农业、生物以及安全等领域被广泛应用。

由于不同品种的香米所含有挥发性化合物的种类和含量不同, 导致香米的香味特征各有特色, 尤其是新发现的地方品种, 以往的检测体系对新品种无法达到最优化评估。因此, 迫切需要建立起针对不同地区香稻的特殊风味区分和评估体系。本研究中, 针对多个贵州本地的香禾糯品种, 利用电子鼻将它们的香味与贵州本地非香禾糯气味进行比较, 以区分它们之间的香味特征。

1 材料与方法

1.1 供试材料

贵州香禾糯高供鬼、苟央当、沟担当、苟岑高、从江香禾糯、苟高干和贵州非香禾糯来陇。

1.2 仪器设备

PEN3型便携式电子鼻系统: 德国AIRSENSE公司, 电子鼻包含10个不同的金属氧化物传感器, 组成传感器阵列; Agilent5975C/6890 GC/MS气相色谱-质谱联用仪: 美国安捷伦公司。

1.3 检测和分析方法

1.3.1 样品制备 电子鼻样品制备: 称取稻米样品5 g, 使用液氮冷冻样品后, 用研钵将样品研磨成粉, 放置在-20℃备用。把样品装入试管中, 用封口膜密封试管口。采用顶空吸气法, 将电子鼻进样针头插入试管进行采样分析。电子鼻采样时间设定为1 s/组, 传感器自清洗时间设定为60 s,

传感器归零时间设定为10 s, 样品准备时间5 s。电子鼻进样流量为300 mL/min, 采样分析时间为15 s。每个样品检测重复3次。

GC-MS分析样品制备: 1.5 g鲜质量的稻米在液氮中研磨成粉, 加入3 mL二氯甲烷:无水乙醇(v:v=1:1), 倒入螺旋顶空瓶中, 密封。混合物用超声波振荡器混匀15 min。在80℃下水浴3 h后, 取上清液, 用0.45 μm滤膜过滤。使用旋转式汽化器(EYELA water bath SB2000)在26℃下减压, 将上清液浓缩到1 mL。

1.3.2 电子鼻数据处理和分析 本研究在对样品数据采集过程中, 通过10个传感器响应信号的变化曲线和每个时间点的信号值及星型雷达图, 考察各个传感器在分析过程中的响应情况, 并通过传感器的选择设置, 来观察传感器在不同数量的传感器下的响应情况。对于样品气味的区分, 本研究采用主成分分析法(PCA)、线性判别法(LDA)和传感器区别贡献率分析法(Loadings)作为主要区分分析方法。样品分析软件采用PEN3性电子鼻WinMuster软件对原始数据进行主成分分析。

1.3.3 GC-MS检测分析 色谱柱为Zebron ZB-5MSI 5% Phenyl-95%DiMethylpolysiloxane(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)弹性石英毛细管柱, 柱温40℃(保留2 min), 以4℃/min升温至150℃, 汽化室温度250℃; 载气为高纯He(99.999%); 柱前压52.55 kPa, 载气流量1.0 mL/min; 不分流进样, 延迟时间: 1 min。

离子源为EI源; 离子源温度230℃; 四极杆温度150℃; 电子能量70 eV; 发射电流34.6 μA; 倍增器电压1052 V; 接口温度280℃; 质量范围20~450 amu。定量分析采用外标法。

2 结果与分析

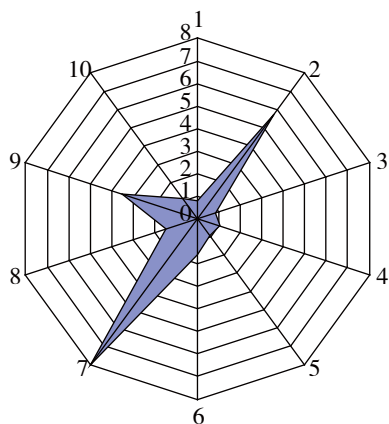
以10个电子鼻传感器(表1), 对贵州香禾糯高供鬼、苟央当、沟担当、苟岑高、从江香禾糯、苟高干进行检测的香味特征雷达图(图1~图6)。图7为非香禾糯来陇的特征响应曲线图和雷达图。图中各条曲线表示样品芳香成分通过传感器通道时, 对应相对电阻率G/G0比值。从以下7个图可以看出, 传感器对6种香禾糯和非香禾糯的G/G0比值差异明显。从雷达图中可以看出, 电子鼻传感器对香禾糯和非香禾糯的芳香成分有明显响应。

利用主成分分析法(Principle component analysis, PCA), 可以直观地从横坐标(PC1)和纵



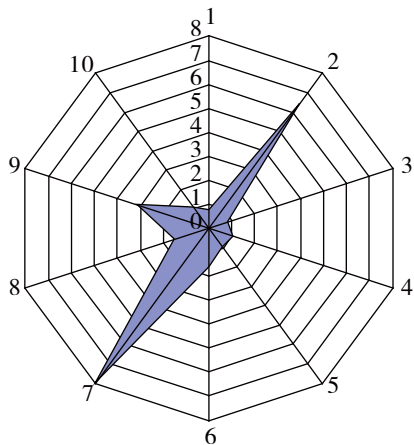
表1 传感器性能描述

阵列序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	芳香成分
2	W5S	灵敏度大, 对氮氧化合物很灵敏
3	W3C	氨水, 对芳香成分灵敏
4	W6S	主要对氢气有选择性
5	W5C	烷烃芳香成分
6	W1S	对甲烷灵敏
7	W1W	对硫化物灵敏
8	W2S	对乙醇灵敏
9	W2W	芳香成分, 对有机硫化物灵敏
10	W3S	对烷烃灵敏



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

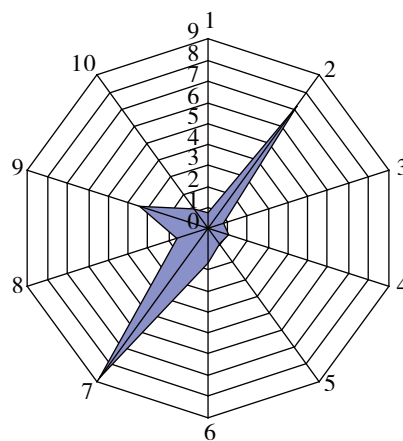
图1 传感器对贵州香禾糯高供鬼样品的响应雷达图



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

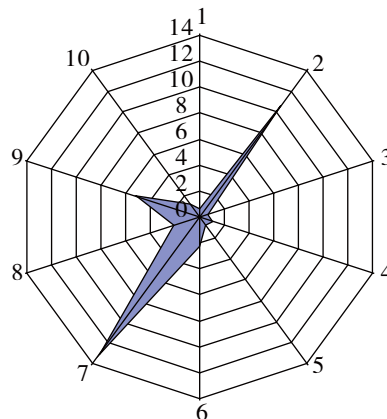
图2 传感器对贵州香禾糯苟央当样品的响应雷达图

坐标(PC2)上得到第一主成分和第二主成分的贡献率。贵州香禾糯高供鬼、苟央当、沟担当、苟岑高、从江香禾糯、苟高千和非香禾糯来陇的PCA分析结果如图8和表2所示, 在CORRELATION相关性矩阵模式下, 第一主成分区分贡献率(PC1)为95.978%, 第二主成分区分贡献率(PC2)为3.889%, 2个主成分区分贡献率和为99.867%, 大



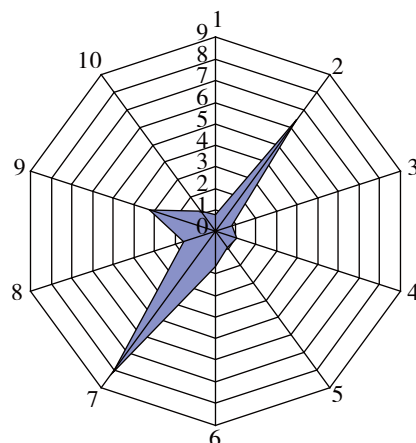
注: 传感器: (1)W1C; (2)W5S; (3)W3C; (4)W6S; (5)W5C; (6)W1S; (7)W1W; (8)W2S; (9)W2W; (10)W3S。

图3 传感器对贵州香禾糯沟担当样品的响应雷达图



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

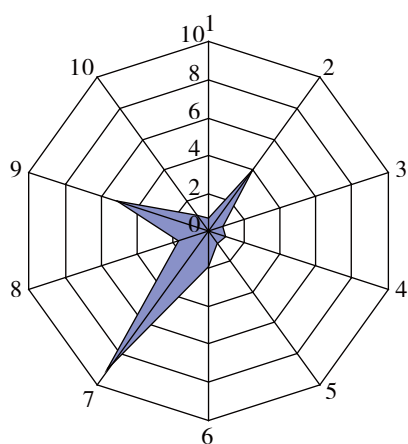
图4 传感器对贵州香禾糯苟岑高样品的响应雷达图



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

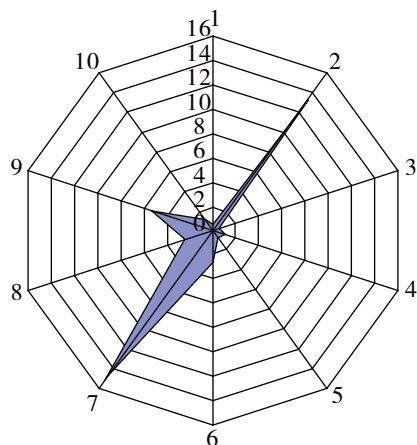
图5 传感器对贵州香禾糯从江香禾糯样品的响应雷达图

于90%, 所以这2个主成分已经基本代表了样品的主要信息特征。由图8和表2可以看出, 在第一主成分上, 各个香禾糯样品与非香禾糯来陇之间均存在明显差异。贵州香禾糯苟央当和从江香禾糯之间的区分度只有0.507, 说明两者具有相似的香



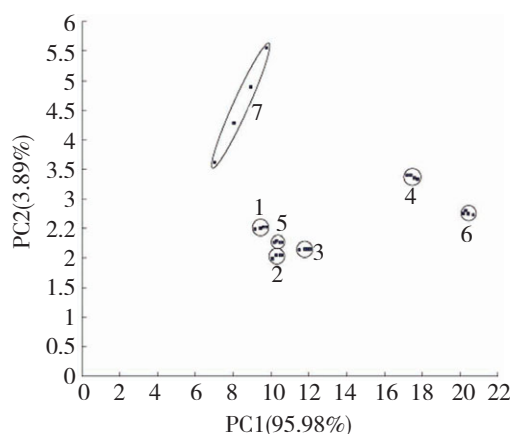
注：传感器：(1)W1C；(2)W5S；(3)W3C；(4)W6S；(5)W5C；(6)W1S；(7)W1W；(8)W2S；(9)W2W；(10)W3S。

图6 传感器对贵州香禾糯苟高千样品的响应雷达图



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

图7 传感器对贵州非香禾糯来陇样品的响应曲线和雷达图



注：(1)高供鬼；(2)苟央当；(3)沟担当；(4)苟岑高；(5)从江香禾糯；(6)苟高千；(7)来陇。

图8 贵州香禾糯和非香禾糯的PCA分析

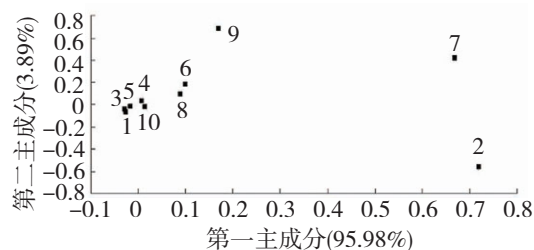
味特征。

当然，电子鼻的每一个传感器对稻米样品的响应程度各不相同。通过Loading分析来区分各个传感器在PCA的Correlation相关性矩阵模式中的作用。其中对第一主成分区分贡献率最大的传感器

表2 贵州香禾糯和非香禾糯来陇的PCA区分度

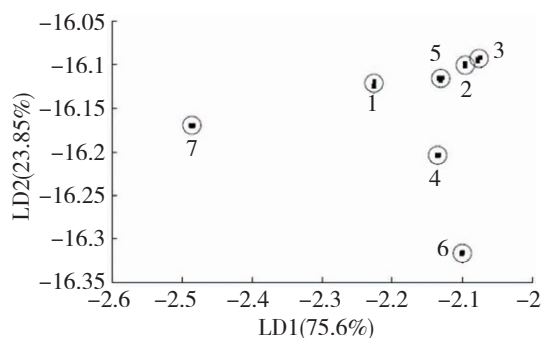
样品	高供鬼	苟央当	沟担当	苟岑高	从江香禾糯	苟高千	来陇
高供鬼	-	0.913	0.975	0.999	0.917	0.999	0.972
苟央当	0.913	-	0.930	0.998	0.507	0.999	0.973
沟担当	0.975	0.930	-	0.998	0.939	0.999	0.948
苟岑高	0.999	0.998	0.998	-	0.999	0.992	0.970
从江香禾糯	0.917	0.507	0.939	0.999	-	0.999	0.963
苟高千	0.999	0.999	0.999	0.992	0.999	-	0.983
来陇	0.972	0.973	0.948	0.970	0.963	0.983	-
第一主成分区分贡献率/%	95.978						
第二主成分区分贡献率/%	3.889						

分别是2号W5S和7号传感器W1W，对第二主成分区分贡献率最大的传感器分别是9号和7号传感器(图9)。



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

图9 传感器Loading分析图



注：(1)高供鬼；(2)苟央当；(3)沟担当；(4)苟岑高；(5)从江香禾糯；(6)苟高千；(7)来陇。

图10 贵州香禾糯和非香禾糯LDA分析图

利用线性判别法(Linear discriminant analysis, LDA)对各种稻米香味进行空间分布状态和彼此间的距离进行分析，研究各个稻米样品所属类型。从图10中可以看出，两个判别式LD1和LD2的总贡献率达99.499%，LD1贡献率达75.652%，LD2贡献率为23.847%。贵州香禾糯高供鬼、苟央当、沟担当、苟岑高、从江香禾糯、苟高千都和非香禾糯来陇之间具有很大差异，主要通过横坐标跨度



LD1进行区分。

为了验证电子鼻检测结果，我们选取贵州香禾糯苟高干和非香禾糯来陇，利用GC-MS检测分析，进行挥发性成分的比较。结果显示，苟高干和来陇之间的香味成分和含量存在明显差异(表3)。贵州香禾糯苟高干不仅在挥发性成分的种类上多于非香禾糯，而且，某些挥发性成分的含量也较高。例如，贵州香禾糯苟高干中含有较高含量的正己醛203.159 $\mu\text{g/g}$ 和(E,E)-2,4-癸二烯醛55.664 $\mu\text{g/g}$ ，而非香禾糯来陇则未检测出这2种化合物。这些成分种类和含量的差异，证明以上电

表3 贵州香禾糯苟高干和非香禾糯来陇的香味成分比较

RI.	化合物	香味成分含量($\mu\text{g/g}$) ^b		鉴定 ^c
		苟高干 (香米)	来陇 (非香米)	
-	正戊醇	3.952	-	MS,STD
593	(E)-2-己烯醛	2.821	-	MS,RI
607	正己醛	203.159	-	MS,RI,STD
703	正己醇	11.440	2.476	MS,RI,STD
722	苯乙烯; 苏合香烯	-	2.124	MS,RI,STD
733	庚醛	4.012	-	MS,RI,STD
796	α -松萜	-	1.601	MS,RI,STD
798	(E)-2-庚烯醛	39.245	-	MS,RI,STD
805	安息香醛	-	12.211	MS,RI,STD
817	庚醇	2.934	-	MS,RI,STD
826	1-辛烯-3-醇	81.538	-	MS,RI,STD
832	2-戊基呋喃	6.243	-	MS,RI,STD
844	辛醛	11.523	-	MS,RI,STD
904	3-辛烯-2-酮	17.472	-	MS,RI,STD
918	正辛醇	19.387	-	MS,RI,STD
922	γ -不旋松油精	-	5.475	MS,RI,STD
933	苯乙酮	-	1.547	MS,RI,STD
966	沉香醇	-	3.035	MS,RI,STD
1014	壬醇	1.850	-	MS,RI,STD
1041	癸醛	6.465	7.337	MS,RI,STD
1156	(E,E)-2,4-癸二烯醛	55.664	-	MS,RI,STD
1279	香叶基丙酮	-	5.627	MS,RI,STD
1403	橙花叔醇	-	2.860	MS,RI,STD

注：a：质谱鉴定通过离子火焰检测和NIST/WILEY数据库对比分析；
b：-，未检测到该化合物；c：MS，参照数据库；RI，利用C6-C19正构烷烃作为标准品，计算化合物在色谱柱ZB-5MSI中的保留指数；STD，比较样品成分与真实标准品在色谱柱ZB-5MSI中的保留时间。

子鼻检测体系对贵州香禾糯和非香禾糯的区分结果是可靠的。

3 讨论

我们分析了贵州香禾糯高供鬼、苟央当、沟担当、苟岑高、从江香禾糯、苟高干和非香禾糯来陇的香味特征挥发性气体，确定氮氧化物类传感器、硫化物类传感器和芳香性有机硫化物类传感器是主要的针对贵州香禾糯和非香禾糯香味特征的传感器阵列。通过贵州香禾糯和非香禾糯的雷达图中可以看出，贵州香禾糯的芳香成分与非香禾糯的芳香成分具有明显区别。采用电子鼻主成分分析法(PCA)和线性判别法(LDA)对原始数据进行分析，结果表明，电子鼻可以准确地判别出贵州香禾糯和非香禾糯之间的香味差异。在不同品种的贵州香禾糯之间苟央当和从江香禾糯的PCA区分度较小，说明两者之间的香味特征具有相似性。在不同品种的贵州香禾糯之间苟央当和从江香禾糯的区分度较小，说明两者之间的香味特征具有相似性。GC-MS的成分分析结果，充分证明我们建立的电子鼻检测体系能够区分贵州香禾糯和非香禾糯。因此，该体系能够针对贵州禾糯之间的风味品质进行快速辨别，选取优良品种，提供有力的依据。

参考文献：

- [1] Melissa A F, Susan R M, Robert D H. Not just a grain of rice: the quest for quality[J]. J Trends in Plant Sci,2009, 14(3):133-139
- [2] 朱旗,黄怀生,李拥军,等.不同分析方法对香米香气的测定结果的影响[J].湖南农业大学学报,2005,31(6):681-684
- [3] 任野胜,肖培村,吴先军,等.香稻香味研究进展[J].中国稻米,2004,(3):8-10
- [4] Dhulappanavar C V. Inheritance of scent in rice[J]. Euphytica,1976,25:659-662
- [5] Magnus J, Bienvenido O J, Peter S. Comparison of key aroma compounds in cooked brown rice varieties based on aroma extract dilution analyses[J]. J Agric Food Chem,2002,50:11-1105
- [6] Gardner J W, Bartlett P N. Electronic nose: Principles and applications[M]. New York:Oxford University Press:1999

《食品科技》2014年每册25元，全年300元
订阅热线：010-67913893