

采用电子鼻检测羊奶中的牛奶掺入^{*}

金螺,白丽娟,彭小雨,于情情

(辽宁医学院 食品科学与工程学院 辽宁 锦州 210001)

摘 要 通过电子鼻系统检测在羊奶中掺入不同比例的牛奶的混合物中挥发性物质的响应值,利用主成分分析法(PCA)及线性判别分析法(LDA)对羊奶牛奶混合物的挥发性成分进行分析。结果表明:电子鼻各感应器对于原料羊乳和牛乳及杀菌羊乳和牛乳的反应值均不同。对于生奶和杀菌奶,PCA和LDA分析均能够区分羊奶中混入不同比例的牛奶,具有较好的区分性。

关键词 羊奶;牛奶;鉴别;电子鼻;主成分分析;线性判别分析

羊奶是乳制品加工中第二大奶源,占乳制品原料的近20%。羊奶富含蛋白质、脂肪、乳糖、矿物质和多种维生素^[1-2]。在《本草纲目》中有记载“羊乳性甘温,能补寒冷虚乏,润心肺,治消瘦,疗虚劳,益精气,和小肠,利大肠,医小儿惊厥,干呕反胃。^[3]”羊奶中酪蛋白和乳清蛋白比例接近人乳,羊奶中的主要蛋白质即酪蛋白颗粒及脂肪球比牛奶小,因此更利于人体吸收。羊奶中的维生素及微量元素也明显高于牛奶^[1-2]。因此,羊奶在国际营养学界被称为“奶中之王”,市场上羊奶的价格通常也要高于牛奶。同时,羊奶和牛奶中的脂肪酸等成分组成的不同,使羊奶和牛奶的风味不同,因此可以通过气味的检测区别羊奶和牛奶。

气味的检测一般采用气象色谱、色谱-质谱连用技术与电化学方法,这些检测费用昂贵,检测周期长,并且所得气味图谱是样品分离后的单一组分图谱,测试结构很难代表样品的整体气味,不能与人的嗅觉进行科学化的对照。随着电子鼻传感器阵列系统技术的发展,用电子鼻来表征气味及检测品质更为可靠和合理。电子鼻检测得到的不是被测样品各种成分的定性和定量结果,而是给予样品中挥发性成分的整体信息^[4-6]。因此本文旨在检测电子鼻对羊奶、牛奶特征反应来鉴别羊奶中是否掺入牛奶。

1 材料和方法

1.1 实验材料

新鲜羊奶,新鲜牛奶:来自于锦州市凌海海涛养殖场,均为挤出后5 h测定。

1.2 仪器与设备

PEN3 电子鼻,德国 Airsense 公司。

1.3 实验方法

(1) 将牛奶按0.5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%的比例混入羊奶中,进行电子鼻检测。把样品混合后取部分进行巴氏杀菌(75℃,15 s),用电子鼻分别检测混合生奶与混合熟奶。

(2) 电子鼻检测方法:量取10 mL待测样品于样品瓶中,于20℃平衡5 min后,进行电子鼻分析,采用顶空吸气法,将进样针插入样品瓶,测定条件:传感器清洗时间300 s,传感器归零时间10 s,样品准备时间5 s,进样量300 mL/min,完成1次检测后,系统进行清零和标准化,然后进行第2次顶空采样。分析采样时间设定为60 s,特征值提取时间点设为55 s,取53~58 s处的信号作为分析的时间点。统计分析10个不同选择性传感器的 G/G_0 值,通过电子鼻 Win-muster 分析软件对采集到的数据进行分析。每组实验重复3次。

2 结果与分析

2.1 电子鼻对羊奶牛奶气味特征的反应

羊奶和牛奶不同气味可通过电子鼻的不同感应器在55 s处的响应值来表示。结果如图1和图2所示。从图1可以看出,除感应器1、7、9外各个感应器对羊奶的响应值均高于牛奶,这也印证了感官评定表

第一作者:博士,副教授(白丽娟副教授为通讯作者)。

^{*} 科技部星火计划项目(No. 2013GA650011);辽宁省科技厅农业攻关项目(No. 2011214001);辽宁省自然科学基金项目(No. 2013022065);校企联合项目(No. LYHX2013018)

收稿日期:2014-10-07 改回日期:2015-01-13

现为羊奶的综合气味大于牛奶。

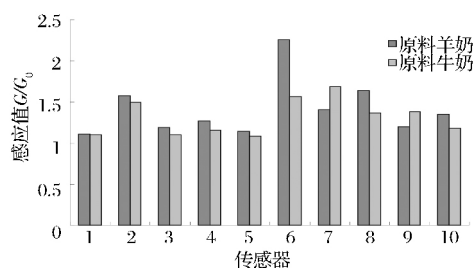


图1 电子鼻对原料羊奶牛奶气味特征的响应

Fig. 1 response value of the sensors to raw goat milk and raw cow milk

注: 图1中1~10代表电子鼻的10个感应器,其分别用于分析的挥发性成分为:1-芳香烃类;2-氮氧化合物;3-氨类;4-氢气;5-烷烃;6-甲烷;7-硫化氢;8-醇类;9-硫化物类;10-芳香烷烃。图2同。

图2为电子鼻不同传感器对巴氏杀菌羊奶和牛奶的响应值。

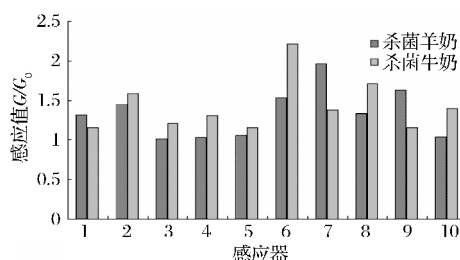


图2 电子鼻对杀菌羊奶牛奶气味特征的响应

Fig. 2 response value of the sensors to sterilized goat milk and cow milk.

从图2中可以看出,经过加热后,传感器对羊奶和牛奶的感应值与原料乳相比,发生了较大的变化,其中除感应器1外,其他各个感应器对于牛奶的响应值均大于羊奶,说明羊奶经过加热后,原有的风味物质挥发。而牛奶产生了新的风味物质且高于羊奶。不管是原料乳还是杀菌乳,各个感应器对牛奶和羊奶的感应值均明显不同。为电子鼻鉴别羊奶中掺入牛奶成为可能。

2.2 原料羊奶牛奶的主成分分析

将牛奶按比例混入羊奶中,用电子鼻检测其风味。并进行主成分分析,结果如图3所示。

在对电子鼻所取得的数据进行分析时,主成分分析(PCA)是一种多元统计方法。PCA分析是对所测定的多指标的信息进行数据的转换和降维,并对降维后的特征向量进行线性分类,最后在PCA分析的散点图上显示主要的两维散点图。横(PC1)、纵(PC2)

坐标分别表示在PCA转换中所得到的第一主成分和第二主成分的贡献率。贡献率越大,说明其主要成分可以较好地反映样品多指标的信息^[6]。图3是羊奶和羊奶牛奶混合奶的PCA主成分分析。由图3可知,第一主成分的贡献率为85.906%。第二主成分的贡献率为13.307%,2个主成分的贡献率之和为99.214%。这2个主成分能够很好地代表所测样品的主要信息特征。说明PCA能够对羊奶中掺入牛奶进行区分,且区分度优。在牛奶中掺入10%~35%的牛奶和掺入5%的牛奶,其在图3中的位置区分明显,并远离纯羊奶的代表图像。而当在羊奶中加入40%、45%、50%的牛奶其代表位点和低加入量的代表位点又有很大的区别。说明PCA分析不仅能对羊奶中掺入牛奶进行区分,并且当加入量变化时,其图像区分明显。

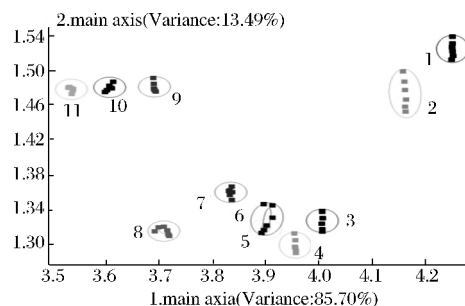


图3 原料羊奶牛奶 PCA 分析

Fig. 3 PCA for raw goat milk mixed with cow milk

注: 图3中1~11号依次为在羊奶中掺入0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%的牛奶样品。图4同。

2.3 原料羊奶掺牛奶的线性判别分析

图4是在羊奶中掺入牛奶的混合奶电子鼻线性判别分析。

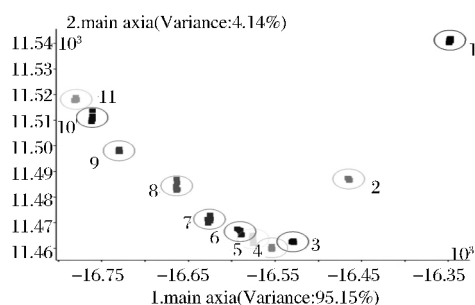


图4 原料羊奶牛奶 LDA 分析

Fig. 4 LDA for raw goat milk mixed with cow milk

从图4中看出,各组内的各点集中,说明原料混合奶的气味变化相对稳定的,为气味判别提供了良好的基础。其次线性判别函数LD1和LD2的贡献率

分别为 95.55% 和 3.81% ,累积贡献率为 99.36% ,说明 LDA 分析能够对羊奶中掺入牛奶进行很好的区分 ,再次 随着实验组在羊奶中加入牛奶的量的增加 ,各组在平面投影呈现一定的连续性和规律性 ,在一定程度上提示了通过电子鼻分析 不仅从质上对羊奶中是否掺入牛奶进行区分 ,并且能够从掺入量上加以区分。对比图 3 和 4 可以看出 ,LDA 和 PCA 2 种方法都能对羊奶中加入牛奶进行判别 ,但是由于 LDA 判别各实验组内点更加集中 ,且随着牛奶掺入量的增大变化具有趋势性 ,因此可以说 LDA 判别分析能更好的检验羊奶中是否掺入牛奶及掺入牛奶量的多少。

2.4 巴氏杀菌羊奶牛奶的主成分分析

图 5 是巴氏杀菌羊奶和羊奶牛奶混合奶的 PCA 主成分分析。由图 5 可知 ,第一主成分的贡献率为 95.27% 。第二主成分的贡献率为 4.47% ,2 个主成分的贡献率之和为 99.74% ,说明这 2 个主成分能够很好地反应所测样品的主要信息特征。在羊奶中加入牛奶后 ,其 PCA 分析图与纯羊奶有明显区别。当加入量为 0.5%、10% 和 15% 时 ,图像分散较远 ,气味变化明显 ,当加入量达到 15% 至 50% 时 ,其图像分散的变化减小 ,可能是当在羊奶中加入 15% 以上的牛奶时 ,由牛奶所反应的风味特征占比增加 ,其气味变化降低。

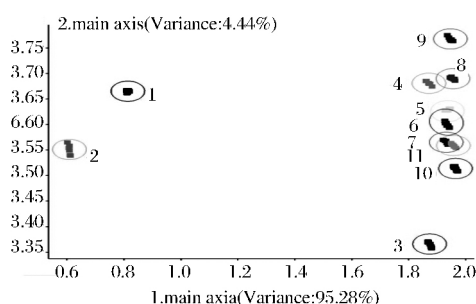


图 5 巴氏杀菌羊奶牛奶 PCA 分析

Fig. 5 PCA analysis for for raw goat milk with different cow milk

注:图 5 中 1~11 号依次为在羊奶中掺入 0.5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50% 牛奶的巴氏杀菌奶。图 6 同。

2.5 巴氏杀菌羊奶牛奶的线性判别分析

图 7 为在羊奶中掺入牛奶的巴氏杀菌后混合奶电子鼻的线性判别分析。线性判别函数 LD1 和 LD2 的贡献率分别为 98.95% 和 0.84% ,累积贡献率为 99.79% 。说明线性判别分析能对羊奶中加入牛奶的混合巴氏杀菌奶进行很好的判别和区分。与 PCA 分

析图表现一致的是 ,在羊奶中掺入 0.5%、10%、15% 的牛奶 ,巴氏杀菌后 ,其 LDA 分析中图像分散较远 ,当加入牛奶量继续增加直到到加入量达到 50% 时 ,各实验组图像点分散距离变化减小。总之 ,PCA 和 LDA 都能对羊奶中掺入牛奶的巴氏杀菌混合奶进行区分 ,并且区分度高 ,随着牛奶掺入量的变化 ,其代表图像位点有一定的规律性 ,但 2 种分析方法结果又有一定的区别。

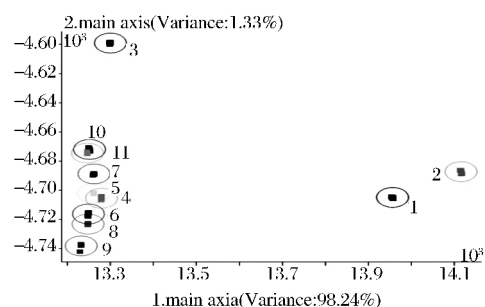


图 6 巴氏杀菌羊奶牛奶的 LDA 分析

Fig. 6 LDA analysis analysis for pasteurized goat milk with different cow milk

3 讨论

本实验检测了电子鼻的 10 个感应器对原料羊奶牛奶及巴氏杀菌羊奶牛奶的反应值 ,并对羊奶中掺入不同比例的牛奶的混合生奶及巴氏杀菌奶进行了检测 ,并对其进行了 PCA 和 LDA 分析。从电子鼻感应器对羊奶牛奶的分析得出 ,不管是对原料羊奶和牛奶还是巴氏杀菌后的羊奶和牛奶 ,电子鼻的特征反应值都不同。电子鼻中不同感应器对应的物质类别不同 ,但每一种感应器究竟反应的是羊奶及牛奶中的物质并不是确定的 ,还有待进行验证。把样品中的挥发性成分进行分离提取后再进行电子鼻的检验 ,才能确定样品中挥发性物质的具体成分。其次本实验中巴氏杀菌的处理方法为 75℃、15s ,由于加热程度不同 ,羊奶或者牛奶的风味变化不同 ,因此用电子鼻检测分析羊奶及牛奶的加热程度也将是电子鼻在乳的检验中的又一应用。

4 结论

电子鼻各感应器对于原料羊乳和牛乳及杀菌羊乳和牛乳的反应值均不同。对于原料奶和巴氏杀菌奶 ,主成分分析和线性判别分析均能够区分羊奶中混入不同比例的牛奶 ,具有很好的区分性。

参 考 文 献

- [1] 黄晓庆, 钟秀娟, 张多敏, 等. 谷物羊奶的杀菌工艺研究 [J]. 现代食品, 2011, 127(12): 487-489.
- [2] 张富新. 羊奶酸奶加工技术的研究 [J]. 食品科学, 2002, 23(2): 75-77.
- [3] 石广圣, 陈集燕. 羊奶的营养价值与奶山羊的饲养 [J]. 广西畜牧兽医, 2005, 21(5): 213-214.
- [4] 张拥军, 何杰民, 蒋家新, 等. 不同处理工艺杨梅果汁风味成分的电子鼻检测 [J]. 农业机械学, 2010, 41(12): 134-137.
- [5] 赵国群, 姚瑶, 关军锋. 鸭梨、雪梨果醋香气成分的电子鼻分析 [J]. 食品工业科技, 2013, 34(22): 236-239.
- [6] 李靖, 王成涛, 刘国荣, 等. 电子鼻快速检测煎炸油品质 [J]. 食品科学, 2013, 34(8): 236-239.

Discrimination of cow milk in goat milk by electronic nose

JIN Lei, BAI Li-juan, PENG Xiao-yu, YU Qing-qing

(Food Science and Engineering College, Liaoning Medical University, Jinzhou 210001, China)

ABSTRACT The purpose of this paper was to analyze the volatile constituents of goat and cow's milk mixture by e-electronic nose system using principal component analysis (PCA) and linear discriminate analysis (LDA). The results showed that: the raw-or sterilized cow's milk was different from goat's milk in the response values tested by the sensor of the electronic nose. Both PCA and LDA were valuable in distinguishing goat's milk adulterated with cow's milk.

Key words goat milk; cow milk; identify; electronic nose; principal component analysis; linear discriminate analysis