

# 电子鼻在酱油识别中的应用研究

李德茂<sup>1</sup>, 陈利梅<sup>1</sup>, 马淑凤<sup>2,3</sup>

(1.聊城大学 食品科学与工程系, 山东 聊城 252059; 2.食品科学与技术国家重点实验室 江南大学, 江苏 无锡 214122; 3.江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 采用电子鼻对9种酱油产品的气味进行识别区分研究。PCA分析发现9种酱油之间存在一定的差异, 2<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、7<sup>#</sup>、8<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>酱油样品之间差异较大。用LDA分析发现, 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>酱油样品气味相似, 7<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>酱油样品气味也比较接近, 其他酱油样品的气味能够完全区分。酱油的Loadings分析发现, 2<sup>#</sup>传感器对第一主成分贡献率最大, 8<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>传感器对第二主成分贡献率比较大。

**关键词:** 酱油; 电子鼻; 主成分分析法; 线性判别法; 负荷加载分析法

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 0254-5071(2010)04-0107-03

## Application of electronic nose in the identification of soy sauce

LI Demao<sup>1</sup>, CHEN Limei<sup>1</sup>, MA Shufeng<sup>2,3</sup>

(1. Department of Food Science, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China; 2. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. College of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Nine kinds of soy sauces were identified by an electronic nose (PEN3). And data analysis was conducted using principal component analysis (PCA), linear discrimination analysis (LDA) and loading analysis. The results indicated that electronic nose was able to identify the flavor of soy sauce. The PCA analysis showed that there were differences between the flavors of nine soy sauces and there were great differences between the soy sauces numbered 2, 4, 7, 8 and 9. The LDA analysis showed that the flavors between number 1, 2, and 3 samples smell like each other and the same as number 7 sample. The result of loading analysis were found that the second sensor of electronic nose played a main role in the first main axis and the 8th and 9th sensor of electronic nose played a main role in the second main axis.

**Key words:** soy sauce; electronic nose; principal component analysis; linear discrimination analysis; loading analysis

酱油主要由大豆、淀粉、小麦、食盐经过制油、发酵等酿制而成。酱油的成分比较复杂, 除食盐外, 还有多种氨基酸、糖类、有机酸、色素及香料成分。酱油的气味是其重要的品质, 酱油的气味改善是提高酱油质量有效的手段之一。目前对于酱油香味的分析主要是采用各种预处理方法(液液萃取法<sup>[1]</sup>、顶空法<sup>[2]</sup>、吹扫捕集法<sup>[3]</sup>、同时蒸馏萃取法<sup>[4]</sup>、固相萃取法<sup>[5]</sup>、顶空固相微萃取法<sup>[6]</sup>)浓缩处理后进行气相色谱-质谱(GC-MS)法检测。但是这种检测方法具有费时、检测费用高、无法与人的嗅觉系统进行比较等缺点。

电子鼻类似人的鼻子, 由具有一定选择性的电化学传感器阵列和适当的模式识别系统组成, 能够识别简单和复杂气味<sup>[7]</sup>。电子鼻技术具有检测速度快、操作简单、灵敏度高、重现性好等优点, 使其成为食品行业非常具有开发潜力的检测仪器。目前电子鼻已经在食品领域得到了应用<sup>[8-15]</sup>。本研究采用电子鼻技术对不同品牌的酱油进行辨别, 利用主成分分析(PCA)、线性判别法(LDA)和负荷加载分析法(Loadings)对各种酱油进行分析和识别, 探讨各种酱油之间的区别。

### 1 材料与方

#### 1.1 材料与试剂

实验研究的9种酱油采购于聊城市某超市。品牌与种类见附表。

附表 实验用9种酱油的品牌与种类

Attached table. Brands and ingredients of nine soy sauces

编号	品牌	种类
1	海天珍鲜	生抽酱油
2	富氏味业	浓香酱油
3	济美	原汁酱油
4	富氏好太太	浓香酱油
5	海天珍鲜	红烧王酱油
6	富氏好太太	黄豆酱油
7	德馨斋	蘑菇黄豆酱油
8	德馨斋	生抽酱油
9	德馨斋	炒麦酱油

#### 1.2 仪器与设备

德国AIRSENSE公司PEN3型便携式电子鼻系统, 由北京北京盈盛恒泰科技有限责任公司提供。

#### 1.3 实验方法

德国AIRSENSE公司生产的型号为PEN3的便携式电子鼻系统含有10个不同的传感器, 置于一个小的传感器舱中。实验时, 将250mL的烧杯与系统联用, 100mL样品置于烧杯中, 用保鲜膜密封, 然后用一个带扣的针头连接在特氟纶管上(Ø3mm)直接插入到烧杯中, 用第2个针连接背面的木炭过滤器, 通过特氟纶管将零气吸入电子鼻。实验中

收稿日期: 2009-12-07

作者简介: 李德茂(1978-), 男, 山东潍坊人, 讲师, 研究方向为食品生物技术。

电子鼻信号的采集时间定为60s。每一实验设置3个重复。

### 1.4 数据处理

实验采用的主要分析方法有 主成分分析法(PCA)、线性判别法(LDA)和负荷加载分析法(Loadings)。

## 2 结果与分析

### 2.1 电子鼻对酱油气味的响应

电子鼻对酱油的气味检测获得了10个传感器的响应图(图1A)和雷达图(图1B)。图1A中,每一个曲线代表一个传感器,曲线上的点代表着酱油的气味物质通过传感器通道时,相对电阻率( $G/G_0$ )随进样时间的变化情况。由图1A可看出,从进样初到最后样品气体的平稳过程中,相对电阻率快速增加,然后出现快速的降低,最后再趋于平缓。由图1还可知,电子鼻对酱油的气味有明显的响应,每一个响应值各不相同,而且传感器2<sup>#</sup>、8<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>比其他传感器有更高的相对响应值(电阻率值)。这表明利用电子鼻PEN3系统检测不同品牌酱油是可行的。

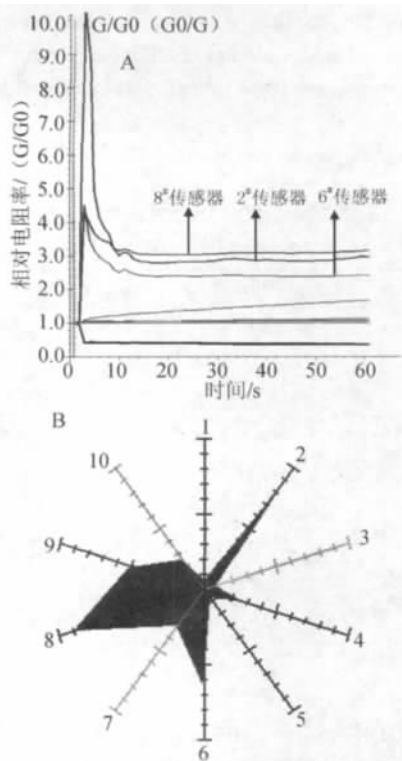


图1 电子鼻检测酱油的信号图(A)和雷达图(B)  
Figure 1. Response (A) and radar (B) graph of the sensors to the flavors of soy sauce

### 2.2 酱油的PCA法分析

图2A是用PCA方法分析电子鼻与酱油的关系图(总贡献率为99.46%)。由图2A可知,PCA分析能够区分开这9种酱油之间存在一定的差异,2<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、7<sup>#</sup>、8<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>酱油样品之间差异较大。

### 2.3 酱油的LDA法分析

图2B表示不同酱油的LDA分析图。从图2B的分析可以看出,2判别式的总贡献率为90.96%,判别式LD1和判别

式LD2的贡献率分别为85.73%和5.23%。用LDA分析发现,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>酱油样品气味相似,7<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>酱油样品气味也比较接近,其他酱油样品气味能够完全区分。

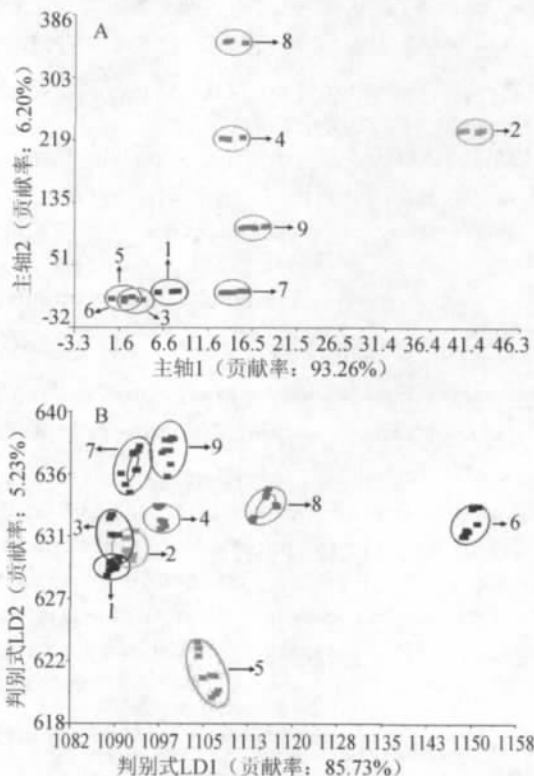


图2 酱油与电子鼻响应信号关系的PCA分析(A)和LDA(B)分析  
Figure 2. PCA (A) and LDA (B) analysis of the relationship between soy sauce and the sensors response

为进一步分析不能够完全区分的1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>酱油样品和7<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>酱油样品,去掉5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>、8<sup>#</sup>酱油样品,重新作LDA分析,结果(图3)可知,2判别式的总贡献率为92.06%,判别式LD1和判别式LD2的贡献率分别为66.30%和25.76%。采用LDA分析能够明显看出,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、7<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>落在不同的区域,即在除掉5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>、8<sup>#</sup>酱油样品后,电子鼻能够识别其他的酱油的气味。

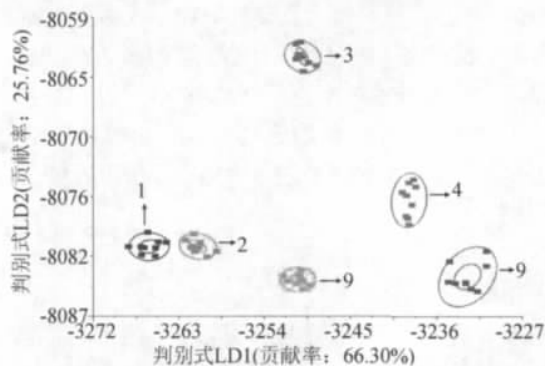


图3 6种酱油与电子鼻响应信号关系的LDA分析  
Figure 3. LDA analysis of the relationship between six soy sauces and the sensors response

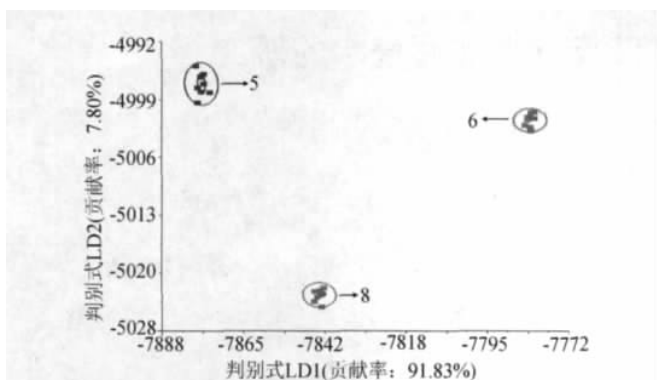


图4 3种酱油与电子鼻响应信号关系的LDA分析  
Figure 4. LDA analysis of the relationship between three soy sauces and the sensors response

图4是对5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>、8<sup>#</sup>酱油样品电子鼻信号的LDA分析。由图4可知, 2判别式的总贡献率为99.63%, 判别式LD1和判别式LD2的贡献率分别为91.83%和7.80%。采用LDA分析, 能够明显看出5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>、8<sup>#</sup>落在不同的区域, 即电子鼻能够识别5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>、8<sup>#</sup>酱油样品的气味。

### 2.4 Loadings分析

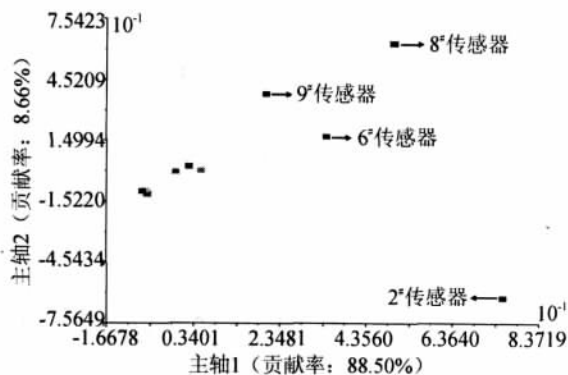


图5 酱油的Loading分析  
Figure 5. Loading analysis of soy sauce

图5为酱油的Loading传感器贡献率分析图(总贡献率为97.16%)。如果传感器的响应值接近于零, 则该传感器的识别力可以忽略; 而如果某一传感器的响应值较高, 则说明该传感器的识别力比较强, 是识别传感器。因此, 从图5可以看出, 2<sup>#</sup>传感器对第一主成分贡献率最大, 8<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>传感器对第二主成分贡献率比较大。2<sup>#</sup>传感器对氮氧化物类物质最为灵敏, 8<sup>#</sup>传感器对乙醇最为灵敏, 9<sup>#</sup>传感器对芳香类、有机硫化物最为灵敏。PEN3电子鼻10个传感器, 基本上对所有挥发性物质都有响应, 每个传感器对应某一类物质最为灵敏。据此, 电子鼻作为一个方向性的指导, 可与气相和质谱仪联用针对氮氧化物和烷烃类物质进行成分分析。

### 3 结论

采用电子鼻对9种酱油产品进行了识别区分研究。研究发现电子鼻能够识别酱油的气味。PCA分析发现这9种酱油之间存在一定的差异, 2<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、7<sup>#</sup>、8<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>酱油样品之间差

异较大。用LDA分析发现, 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>酱油样品气味相似, 7<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>酱油样品气味也比较接近, 其他酱油样品气味能够完全区分。酱油的Loadings分析发现, 2<sup>#</sup>传感器对第一主成分贡献率最大, 8<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>传感器对第二主成分贡献率比较大。研究发现不同品牌和产地的酱油的气味不太相同, 可能因酱油的产地、生产工艺、配料等不同造成的, 这为酱油的电子鼻区分奠定了基础。电子鼻可以用于真假酱油的识别中。

电子鼻技术可正确识别各种酱油, 表明电子鼻技术在酱油的分析、质量检测以及识别上具有广泛的商业应用前景。

### 参考文献:

- [1] GIL J V, MATEO J J, MENEZ M, et al. Aroma compounds in wine as influenced by apiculate yeasts [J]. *J Food Sci*, 2006, 61(6):1247-1249.
- [2] SNOW N H, SLACK G C. Head-space analysis in modern gas chromatography[J]. *Trends Anal Chem*, 2002, 21(9-10): 608-617.
- [3] ZOCOLILLO L, AMENDOA L, CAFARO C, et al. Improved analysis of volatile halogenated hydrocarbons in water by purge-and-trap with gas chromatography and mass spectrometric detection[J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1077 (2): 181-187.
- [4] TEIXEIRA S, MENDES A, ALVES A, et al. Simultaneous distillation-extraction of high-value volatile compounds from *Cistus ladanifer* L. [J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 584 (2): 439-446.
- [5] RODRIGUES C I, MARTA L, MAIA R, et al. Application of solid-phase extraction to brewed coffee caffeine and organic acid determination by UV/HPLC[J]. *J Food Compos Anal*, 2007, 20 (5): 440-448.
- [6] 严留俊,张艳芳,陶文沂,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法快速测定酱油中的挥发性风味成分[J]. *色谱* 2008, 26(3) 285-291.
- [7] GARDER J W, BARTLETT P N. A brief history of electronic nose [J]. *Sensor Actuat B-chem*, 1994, 18 (3):210-211.
- [8] OSHITA S, SHIMA K, HARUTA T, et al. Discrimination of odors emanating from 'La France' pear by semi-conducting polymer sensors [J]. *Comput Electron Agric*, 2000, 26(2): 209-216.
- [9] MAHDI G V, MOHTASEBI S S, SIADAT M, et al. Meat quality assessment by electronic nose (Machine olfaction technology) [J]. *Sensors*, 2009, 9(8): 6058-6083.
- [10] CHMIELEWSKI J, SIKORSKA E, GÓRECKI T, et al. Evaluation of beer aging using an electronic nose[J]. *Pol J Food Nutr Sci*, 2007, 57 (4, A): 91-93.
- [11] DUTTA R, KASHWAN K R, BHUYAN M, et al. Electronic nose based tea quality standardization[J]. *Neural Networks*, 2003, 16(5-6): 847-853.
- [12] 陈晓明,马明辉,李景明,等. 电子鼻在天然苹果香精检测中的应用[J]. *食品科学* 2007, 28(3) 261-265.
- [13] MAGAN N, EVANS P. Volatiles as an indicator of fungal activity and differentiation between species, and the potential use of electronic nose technology for early detection of grain spoilage[J]. *J Stored Prod Res*, 2000, 36(4): 319-340.
- [14] FARNWORTH E R, MCKELLAR RC, CHABOT D, et al. Use of an electronic nose to study the contribution of volatiles to orange juice flavor [J]. *J Food Quality*, 2007, 25(6): 569-576.
- [15] BRUDZEWSKI K, OSOWSKI S, MARKIEWICZ T. Classification of milk by means of an electronic nose and SVM neural network [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2004, 98(2-3): 291-298.