

电子鼻对不同地域的蜂胶气味测定的初步研究

董捷^{1,2}, 张红城^{1,2,*}, 李春阳³

(1. 中国农业科学院蜜蜂研究所, 北京 100093; 2. 农业部国家蜂产品加工专业分中心, 北京 100093;
3. 江苏省农科院农产品加工研究所, 江苏 南京 210014)

摘要: 用德国 AIRSENSE 的 PEN3 电子鼻对 14 个省市及掺假蜂胶共 52 个样品进行分析, 为电子鼻用于蜂胶品质的鉴定和掺假蜂胶的鉴别提供了基础研究数据和方法。

关键词: 蜂胶; 电子鼻; 气味

Pi lot Study on Determinat ion of Odor Differences among Bee Propolis Samples from Different Areas by Electronic Nose

DONG Jie^{1,2}, ZHANG Hong-cheng^{1,2,*}, LI Chun-yang³

(1. Institute of Apicultural Research, Chinese Academy of Agricultural Science, Beijing 100093, China;
2. National Research Center of Bee Product Processing, Ministry of Agriculture, Beijing 100093, China;
3. Institute of Agro-food Science and Technology, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: Electronic nose of AIRSENSE's PEN3 was used to determine the odor differences among 52 samples of bee propolis samples from 14 different areas in China. It was found that bee propolis samples can be distinguished according to different odor by electronic nose.

Key words: propolis; electronic nose; odor

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)10-0468-03

蜂胶是由蜜蜂收集的来自不同植物的树脂类物质, 其化学成分由于蜜蜂采集地区的植物分泌物的不同相差很大, 甚至可能完全不同。由于蜂胶的化学成分多样性, 所以到目前还没有统一的蜂胶化学成分标准^[1]。

蜂胶的功效和其品质有着密切的关系, 只有对蜂胶进行质量控制, 才能使其发挥稳定的保健功效。在国内外, 蜂胶的品质大多是通过人的感官进行评定的, 这是因为蜂胶品质是蜂胶各种成分的综合反映, 并不能通过某种成分的量化来表达。传统的蜂胶鉴别技术, 人为主观意识浓厚, 主要是凭借经验, 无法解决蜂胶的模糊性与复杂性。并且人的感觉器官的灵敏度易受到外界因素的干扰, 从而影响评定的准确性。如人的味觉灵敏度易受到其他刺激性食物及其温度的影响; 人的视觉涉及光学、视觉心理、视觉生理等诸多因素、不同的人辨色能力会存在一定的差别。审评人员的感觉灵敏度还受到其他因素的影响, 如地域性差别、性别不同、精神状态和身体情况等的因素。由于人的感觉器官的灵

敏度易随外界条件的变化而变化, 进而影响评定结果的准确性。至于仪器检测, 由于蜂胶的化学成分极其复杂, 至今尚无法分析得知所有的化学成分, 如此以来将导致单一化学对照品的不足, 而且利用单一化学对照品来鉴别, 其专属性不够, 许多树脂和其他假蜂胶可能会含有同样的化学成分, 因此便产生蜂胶在鉴别上的盲点。

电子鼻的研究始于 20 世纪 90 年代, 是根据仿生学原理, 由传感器阵列和自动化模式识别系统所组成。它是一种新颖的分析、识别和检测复杂气味和大多数挥发性成分的仪器。与普通的化学分析仪器, 如色谱仪、光谱仪等不同, 分析得到的不是被测样品中某种或某几种成分的定性定量结果, 而是给予样品中挥发成分的整体信息, 也称“指纹”数据。目前国内外对电子鼻的研究比较活跃, 尤其是在食品行业中的应用, 如酒类、烟草、饮料、肉类、茶叶, 主要是为其进行等级划分和新鲜度的判断^[2-3]。

收稿日期: 2008-08-20

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划项目(2006BAD06B04); 中国农业科学院蜜蜂研究所研发基金项目(200702)

作者简介: 董捷(1966-), 女, 副研究员, 主要从事功能食品与生物活性物质研究。E-mail: jiedon@126.com

* 通讯作者: 张红城(1967-), 男, 副研究员, 博士, 主要从事功能食品与生物活性物质、食品生物技术研究。

E-mail: zzhc@sohu.com

电子鼻的气敏传感器阵列相当于哺乳动物鼻子的嗅觉受体细胞,可以由单个或多个气敏传感器组合而成,具有广普响应特征、较大的交叉灵敏度以及对不同气体有不同灵敏度的特点。工作时气敏元件对接触的气体能产生响应并且形成一定的响应模式。目前已开发出了氧化物半导体、固体电解质、有机半导体、适应振子、场效应、热催化、表面声波七种气敏传感器及光学气体传感器,并形成以 SnO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 为主的氧化物半导体三大体系。

电子鼻的信号预处理单元对传感器的响应模式进行预加工,完成特征提取的作用。信号预处理的方法需根据实际使用的气敏传感器类型、模式识别方法和最终识别任务进行择取,其处理的算法有差分法、相对差分法、分式差动法、对数法、传感器归一化法、阵列归一化法等方法。

电子鼻的模式识别单元相当于哺乳动物的大脑,对信号预处理单元发出的信号作进一步的处理,完成对气体定性和定量的辨识。电子鼻中常用的模式识别方法主要有三种,主成分分析法(PCA)、偏最小二乘法(PLS)和人工神经网络法(ANN)。

由以上三个信号处理单元结构组成的电子鼻,就有了嗅觉功能,且具有更为精确的对气体识别和定量分析的神奇功能。电子鼻技术是气敏传感技术与信息处理技术的有效结合的产物,体现了化学和计算机等其他多学科交叉的优势^[4-9]。

由于蜂胶稀少珍贵和成分的复杂性,电子鼻技术在蜂胶研究中的应用国内外还未见报道。本实验的目的是通过用电子鼻对来自不同地区的蜂胶气味进行检测和区分,优化电子鼻的测定参数,为将电子鼻应用于蜂胶的气味测定方面提供探索性信息。

1 材料与方法

1.1 材料

蜂胶于2007年采自全国14个省份51个地区的蜂场,并购买假胶一份,共52个样品。样品冷冻备用。

蜂胶来源为:1.黑龙江依兰(蜂场1);2.黑龙江依兰(蜂场2);3.黑龙江双鸭山;4.黑龙江宝清;5.吉林集安;6.吉林通化;7.吉林白山;8.吉林市养蜂所(吉林养蜂所);9.吉林安图;10.吉林吉安;11.辽宁法库;12.辽宁沈阳;13.辽宁大石桥;14.安徽天长;15.安徽蒙城;16.安徽寿县;17.安徽庐江;18.安徽阜阳;19.浙江仙居;20.浙江桐庐;21.浙江慈溪;22.浙江萧山;23.江苏六合;24.江苏海安;25.江苏云龙;26.河北怀素;27.河北方城;28.河北故城;29.河北邱县;30.河北永清;31.陕西蓝田;32.陕西太白;33.陕西陈仓;34.北京怀柔;35.北京延庆;36.北京香山(蜜蜂所);37.

山东菏泽;38.山东阳信;39.四川眉山;40.四川顺庆;41.四川广元;42.湖北老河口;43.湖北宜城;44.湖北黄石;45.福建延平;46.福建福州;47.福建仓山;48.掺假的蜂胶;49.河南安阳;50.河南新野;51.河南拓城;52.河南方城。

1.2 仪器

PEN3便携式电子鼻系统 德国Airsense公司。

1.3 方法

将冷冻状态下的蜂胶粉碎,取30g样品倒入200ml烧杯中,用保鲜膜封口,进行气味数据的录入。电子鼻实验条件:采样时间为1s/组;清洗时间为30s;调零时间为10s;准备时间为2s;进样流量为400ml/min;对同一种样品测量三次,为一组。

1.4 数据处理

本实验采用方差分析和Loading分析对实验数据进行分析,找出了对实验样品响应显著的传感器。用主成分分析(principal component analysis PCA)方法对实验数据进行了分析。

2 结果与分析

2.1 电子鼻对蜂胶芳香特征的响应

德国AIRSENSE公司PEN3的便携式电子鼻系统,包含有10个金属氧化物传感器组成的阵列。传感器对不同的化学成分有不同的响应值。响应信号为传感器接触到样品挥发物后的电导率G与传感器在经过标准活性炭过滤气体的电导率G0的比值。仪器组成主要包含:传感器通道、采样通道、计算机。该电子鼻具有自动调整、自动校准及系统自动富集的功能。

PEN3电子鼻含有10个单独的金属氧化气体传感器,各自具有不同的金属氧化物。利用PEN3电子鼻系统,对52个蜂胶样品进行电子鼻检测分析,测量蜂胶芳香特征时,获得电子鼻10个传感器的响应值。通过图1可知2号传感器的电阻率值为4.423,8号传感器电阻率值为2.146,较其他传感器有更高的相对电阻率值,也就是说2号和8号传感器较其他传感器对蜂胶敏感。2号传感器对蜂胶中的氮氧化物类物质敏感,8号传感器对蜂胶中的醇类,芳香类物质,酚类物质敏感。蜂胶的特征雷达如图1所示。

通过电子鼻对蜂胶芳香特征的响应实验,可以得出电子鼻对蜂胶的芳香成分有明显的响应,并且每一个传感器对蜂胶的响应各不相同,这表明利用电子鼻PEN3系统对蜂胶进行分析是可行的。

2.2 通过电子鼻建立PCA分析模型,对不同地域蜂胶进行判定分析

电子鼻是基于气体成分的差异而将不同类的物质进行区分。蜂胶中含有几百种物质,逐一性较为困难,

(2) = 64809 Ohm G/A/G= 4.42;
 (3) = 888770 Ohm G/A/G= 1.59;
 (4) = 3854 Ohm G/A/G= 1.33;
 (5) = 131187 Ohm G/A/G= 1.48;
 (6) = 6538 Ohm G/A/G= 2.10;
 (7) = 1773 Ohm G/A/G= 1.00;
 (8) = 34989 Ohm G/A/G= 2.14;
 (9) = 1750 Ohm G/A/G= 1.00;
 (10) = 72143 Ohm G/A/G= 1.33;

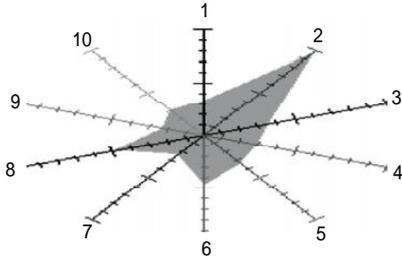


图1 蜂胶的特征雷达图

Fig.1 Radar character of propolis

也很难将某一种物质或几种物质作为区分的主要依据。蜂胶气体成分的差异主要与蜂胶产地的气候,植物的种类相关。而不同地域所产的蜂胶就会有相应的区分性。应用电子鼻的几类传感器,针对几类特定的物质(而不是几种物质)进行分析,并对所得的结果应用主成分分析方法(PCA)进行处理,可得出比较可信的数据。因此,我们根据蜂胶的产地,将相同省份的蜂胶划分为一组,14个省份的52个样品分为14组,假胶单为一组,总共15组,对不同地域蜂胶区别进行判定。

测试结果由图2可明显看出,十四个省份的蜂胶中,有7个省份的蜂胶区分度很好:浙江、四川和福建3个省份的蜂胶区分度最好,可以明显与其他13个省份的样品以及与假胶相区分;江苏、辽宁、陕西和山东4个省份的蜂胶区分度比较好;北京蜂胶与其他省份的蜂胶区分度很好,与河北省的蜂胶近似,不易区分。

	黑龙江	吉林	辽宁	安徽	浙江	江苏	河北	陕西	北京	山东	四川	湖北	福建	假胶	河南
黑龙江															
吉林	0.630														
辽宁	0.975	0.972													
安徽	0.938	0.758	0.982												
浙江	1.030	1.030	1.000	1.000											
江苏	1.030	1.030	1.000	0.999	1.000										
河北	0.620	0.642	0.886	0.672	1.030	0.848									
陕西	0.989	0.997	0.987	0.987	1.030	1.030	0.997								
北京	0.850	0.858	0.863	0.887	1.030	1.030	0.834	0.888							
山东	1.030	0.939	1.000	1.000	1.000	1.030	0.999	1.030	1.030						
四川	1.030	1.030	1.000	1.000	1.030	1.030	1.000	1.030	1.030	1.030					
湖北	0.734	0.483	0.970	0.644	1.030	1.030	0.842	0.818	0.959	0.699	1.000				
福建	1.030	1.030	1.000	1.000	1.030	1.030	1.000	1.030	1.030	1.030	1.030	1.000			
假胶	0.923	0.838	0.881	0.816	1.030	1.030	0.847	0.887	0.857	1.000	1.000	0.845	1.000		0.920
河南	0.752	0.659	0.872	0.632	1.030	0.939	0.624	0.837	0.827	0.689	1.000	0.759	1.000	0.920	

图2 蜂胶主成分PCA分析图

Fig.2 PCA analysis of propolis

不易区分的各产地的蜂胶包括:黑龙江与吉林,吉林、湖北、河南、河北和安徽不易区分;湖北的蜂胶最难区分,可能与胶原植物有关,其难易区分的程度排序为吉林>安徽>河南>黑龙江>河北;其次是河

南的蜂胶较难区分,其难易区分的程度排序为安徽>河北>吉林>黑龙江>湖北;假胶与6个省份的蜂胶不太好区分:河南、安徽、湖北、河北、黑龙江和吉林。

3 结论

蜂胶的特殊香气浓郁,目前蜂胶气味测定方法中用得最多的是气相色谱法,它几乎可用于所有化合物的分离和测定。这些优点使它在各类化学分析中占有十分重要的地位。它的不足之处是:分析得到的是被测样品中某种或某几种成分的定性与定量结果,并且需要制备和处理样品,选择合适的萃取溶剂以及合适的色谱分离条件,分析时间通常要几十分钟至几小时,不能满足蜂胶测定的需要。将电子鼻应用于蜂胶的气味测定是蜂胶研究的一项创新,也是方向。

由于受蜜蜂采集蜂胶的习性和采样量的限制,将电子鼻应用于蜂胶的分类还属于初探性研究,有待完善和细化,如本次研究仅仅将蜂胶辨别停留在区域划分上,深入的研究应该追溯到蜂胶来源的树种,我们从以往的研究得知可以看出,来自不同地区的蜂胶的生物活性成分和功能大不相同,很有可能这与树种直接相关。此项研究为电子鼻用于蜂胶品质的鉴定和掺假蜂胶的鉴别提供了基础研究数据和方法。

参考文献:

- [1] 玄红专, 顾美儿. 蜂胶的化学多样性及标准化存在的问题[J]. 养蜂科技, 2005(6): 28-29.
- [2] 吴守一, 邹小波. 电子鼻在食品行业中的应用研究进展[J]. 江苏理工大学学报: 自然科学版, 2000, 21(6): 13-17.
- [3] 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, 20(2): 292-295.
- [4] 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.
- [5] 于勇, 王俊, 胡桂仙. 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, 29(5): 579-584.
- [6] SCHWEIZER B M, VAHINGER S, GOPEL W. Characterization of fishness with sensor array[J]. Sensors and Actuators, 1994, 18(1/3): 282-290.
- [7] BOURROUNET B, TALOU H, GASETA. Application of a multigas sensor device in the meat industry for boar taint detection[J]. Sensors and Actuators B, 1995, 27(1/3): 250-254.
- [8] GARDNER J W, BARTLETT P N. A brief history of electronic noses[J]. Sensors and Actuators, 1994, 18(19): 211-220.
- [9] 杜锋, 雷鸣. 电子鼻及其在食品工业中的应用[J]. 食品科学, 2003, 24(5): 161-163.