

金属氧化膜传感器在食品风味和质量中的应用研究

范远景, 郑志, 王军辉, 罗建平
(合肥工业大学生物与食品工程学院, 安徽 合肥 230069)

摘要: 研究以食品风味为内容的分类分析和质量鉴别。应用多元组合型金属氧化膜感测器FOX3000 Electronic Nose System对59种茶叶、5种咖啡等嗜好性饮料进行“非破坏性”检测, 将获得的感测数据应用主成分分析和判别分析方法进行茶叶样品分类识别, 5种咖啡采用湿度和温度不同贮藏处理后再经检测, 对其品质质量变化对比分析。分析结果显示不仅可以进行茶业类别区分, 也可以区分产地、贮藏条件等与茶叶、咖啡质量有关联的品质影响因素。金属氧化膜传感器除在应用于食品风味类型的识别, 还能够进一步推广应用于具有风味表现的食品质量鉴别与识别。

关键词: 金属氧化膜传感器; 茶叶; 咖啡; 分类; 质量

Study on Application of Metal Sensors to Food Flavor and Food Quality

FAN Yuan-jing, ZHENG Zhi, WANG Jun-hui, LUO Jian-ping
(College of Biotechnology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230069, China)

Abstract: Study on classification of food flavor and discrimination food quality characteristic according to volatile compounds. Multianalysis of different metal oxide sensors, which is FOX3000 Electronic Nose System (Alpha M.O.S, France), to test for flavor of 59 kinds of tea and 5 kinds of coffee with “no-breakage” method was made use, and then carried out principle component analysis (PCA) and discriminant function analysis (DFA). Coffee were experimented the change of quality after stored for 10 days in condition of different humidity and temperature. Analyzing the result manifestation can adapt for not only the type of flavor of tea, but also can applied to analysis of effect factor related food qualities such as producing area, store condition and so on. The metal oxide sensors can still further expand to apply to discriminate with identify in the food quality that have the aroma performance.

Key words: metal oxide sensors; tea; coffee; classification; quality

中图分类号 TS207

文献标识码 B

文章编号 1002-6630(2004)10-0226-04

茶叶、咖啡等食品的风味类型、品质乃至安全的评价多数使用感官审评方法或化学方法, 然后根据感官评语的主观度量或化学测定数据进行计算分析, 得出归纳和提出结论。前者常常是根据感觉器官或经验而定, 依赖于主观随意性的变化; 而后者在经化学处理后用的是或多或少产生“破坏性”的检测结果。为了减少感官食品检测的主观性影响, 同时避免化学性干扰的检测结果, “非破坏性”食品检测技术的应用研究由此应运而生。所谓“非破坏性”检测是应用光、电、磁学等基本原理, 利用X射线、红外和近红外、氧化

膜传感器、膜吸附及与电磁流量计等仪器和设备配合的测定分析方法, 这一类方法和技术具有不需要大量的化学试剂, 检测对象经过简单整理即可进行快速、准确的检测分析, 并且能进行现场操作和有利于自动化管理等优点。长期以来, 存在着用化学方法很难解决嗜好性食品、香料风味类型识别和香气成分微量变化等问题。金属氧化膜传感器、膜吸附针一经问世便在食品、香料风味分类、异味分辨等方面的应用取得了较好的效果^[1], 不仅如此, 该技术正向食品、药品、香料产品质量评价和质量控制等方面应用研究进一步拓展^[2]。

收稿日期: 2004-07-23

作者简介: 范远景(1958-), 男, 副教授, 博士, 从事食品科学研究。

1 材料与方法

1.1 检测样品

茶叶 59 种, 其中红茶 17 种(斯里兰卡产 1 种、印度产 8 种、中国产 7 种、肯尼亚产 1 种), 乌龙茶 5 种(福建), 炒青绿茶 12 种(中国), 日本茶 17 种(其中玉露 6 个、煎茶 11 个), 焙火茶 8 种(日本)。

咖啡豆 5 种, 产地分别为巴西、哥伦比亚、牙买加、肯尼亚、多米尼加等国。

1.2 检测装置

检测设备 主设备为 FOX3000 Electronic Nose System (ALPHA M.O.S, France), 有 12 个金属氧化膜传感器组成。

样品加热器 温度控制范围 25~200℃。

钢气瓶 运载气体(carrier gas, 20%的氧气和80%的氮气)协同进行样品挥发性成分的分析。

同机附属部分: 氧化膜传感器测试记录、主成分分析和判别分析软件等。

1.3 样品处理和检测方法

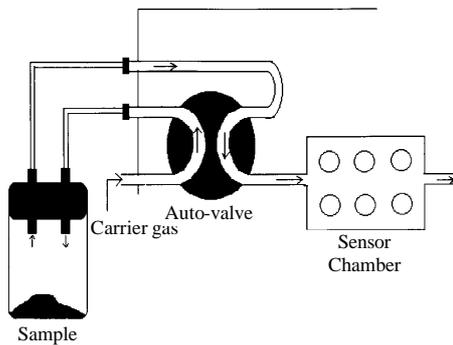


图1 实验装置与操作示意图

样品处理 每种茶叶样品精确称取 3g, 置于 120ml 的样品瓶中, 通入流量为 200ml/min 的运载气体, 85℃加

热 3min 后, 读数 5min 启动氧化膜传感器显示曲线, 保存数据。

每种咖啡豆称取 10g 在煎焙器中用 200℃加温、15min 的重度煎焙方法(High roast), 室温冷却后碾碎。每种咖啡粉末精确称取 0.5g 三份, 一份置于干燥低温, 一份置于湿度 ≥ 90%、温度 35℃, 一份置于温度 35℃ 的不同条件下各自保存 10d 后检测。

检测设备调节 运载气体的温度和湿度的调整, 由三个试剂瓶组成三级气体过滤, 按顺序依次为蒸馏水 3~5ml、饱和 CaCl₂·6H₂O 溶液 150ml (35℃) 和洗净烘干空瓶, 运载气体由蒸馏水试剂瓶开始通入, 依次通过连续通往氧化膜传感器系统(FOX), 气体压力调整约为 0.35kg/cm², 气体稳定 30~60min 后开始样品测试操作。

数据处理, 每个样品可获得由 12 个传感器读数的 12 组数据并记录每个样品测试数据。将样品进行产地、级别、种类等适当分组后, 根据主成分分析(PCA)和判别分析(DFA)。

2 结果与分析

2.1 检测和分析原理

FOX3000 型配置有 12 个不同类型的金属氧化膜感测器, 每个感测器对检测物挥发性成分对象有不同的敏感度, 因而产生不同的抵抗值(各种氧化膜感测器的反应特征见表 1)。对应于每个检测样品, 产生 12 个感测器的抵抗值。N 个样品检测结果即为 12 个变量的 N 组样本数据。根据这些数据进行主成分分析和判别分析, 在 FOX3000 型辅助软件上可以进行计算并以图形表示。

2.2 感测器检测样品的读数和数据分析

12 种类型的氧化膜感测器由于挥发性物质成分而产生 12 种不同抵抗值的变化量, 可以用曲线或数字显示出。主成分分析计算求出特征向量和特征值, 由特征

表1 各种金属氧化膜感测器的检测对象物及应用

感测器	感测主要的成分对象	检测应用
SY/LG	氟化物、氯化物、醛类	环境、包装材料(三氯苯甲醚)等
SY/G	胺及含胺化合物、氨衍生物	肉、鱼新鲜检测、环境等
SY/AA	烃类、甲烷、丙烷	咖啡烹调、烧烤、石油产品等
SY/gH	醇类、芳香族化合物(甲苯、二甲苯)	油漆、工业聚合物、PEPP、烟尘等
SY/gCTI	极性化合物、乙醇及醇溶物	啤酒、液态饮料和药品、含醇香料、发酵等
SY/gCT	烃类化合物、甲烷及丙烷	石油产品、丙烷等
P10/1	烃类化合物、甲烷及丙烷	碳氢化合物类
P10/2	烷烃类非极性挥发性物	非极性(甲烷)及挥发性化合物
TA1	烟草气体、汽油-空气混合气体、食品环境气体	空气质量、环境检测等
T30/1	极性化合物、乙醇及醇溶物	极性化合物(乙醇类)等
T50/1	硫及硫化物	环境、丁烷中的四氢噻吩
T70/2	醇类化合物、食品香气和挥发物	石油产品、自然香气、咖啡等

表2 氧化膜感测器测定值的主成分计算分析

主成分	SY/LG	SY/G	SY/AA	SY/Gh	SY/gCTI	SY/gCT	T30/1	P10/1	P10/2	T50/1	T70/2	TA1	特征值	贡献率 (%)	累计 (%)
I	0.293522	-0.29387	-0.28587	-0.29643	-0.30844	-0.29673	0.293815	0.283805	0.241737	0.288994	0.304381	0.270624	8.442171	70.35143	70.35143
II	-0.07306	0.323188	0.341509	0.315778	0.272011	0.30981	0.294112	0.313778	0.323988	0.30586	0.264295	0.22487	2.548569	21.23807	91.5895
III	-0.23967	-0.05295	-0.12413	-0.02599	0.000212	-0.09173	-0.19432	0.33238	0.71766	-0.16256	-0.21054	-0.42571	0.430302	3.58585	95.17535
IV	0.787772	0.051729	0.08525	0.073365	0.118175	0.101785	0.081749	-0.10182	0.066732	0.090397	0.032235	-0.55592	0.287324	2.394364	97.56971
V	0.475198	0.068006	0.061405	0.06225	0.071021	0.028066	-0.35613	0.127762	0.206784	-0.40124	-0.25513	0.586592	0.247935	2.066127	99.63584
VI	-0.04122	0.028058	0.010953	0.001185	0.07705	-0.16121	0.04588	-0.80498	0.494994	0.195598	-0.03032	0.176545	0.022145	0.184541	99.82038
VII	-0.02173	-0.32268	0.431951	-0.30756	-0.464	0.607385	-0.06301	-0.09057	0.128886	0.013182	-0.03253	0.000459	0.010076	0.083968	99.90435
VIII	-0.02924	0.121528	0.191123	0.00591	-0.13014	-0.16727	-0.19354	-0.10006	0.074774	-0.47278	0.786178	-0.09078	0.006642	0.055351	99.9597
IX	0.017957	0.203782	0.633534	-0.07416	-0.24158	-0.56662	-0.17672	0.117578	-0.07009	0.279927	-0.20363	-0.04555	0.002382	0.019849	99.97955
X	0.00285	-0.08083	-0.13335	-0.15906	0.276813	0.124931	-0.73309	0.044478	-0.04183	0.503372	0.251914	0.012284	0.001313	0.010944	99.99049
XI	-0.03598	-0.57224	0.361177	-0.24031	0.632666	-0.16872	0.162415	0.041601	-0.0192	-0.15859	0.023134	0.012549	0.000839	0.006989	99.99748
XII	0.004006	-0.55127	0.048779	0.786958	-0.19606	-0.09161	-0.13168	-0.0093	-0.00969	0.092171	0.03905	0.005694	0.000303	0.002521	100

值(λ_i)大小决定的共12项主成分顺序(表2),至第二主成分的累积贡献率为91.59%,至第三主成分时则为97.67%。一般,当前m个主成分的累积贡献率 $\geq 85\%$ 时,就已经能够反映全部变量的绝大部分信息。因此,在获得全部的感测数据并经过主成分分析后,可以简化为在第2或第3主成分构成的新的综合变量中进一步进行判别分析和解释。

2.3 茶叶风味识别和分类

将茶叶按加工制作方法分为红茶组、绿茶组、乌龙茶组,并按照分析程序进行判别,得到图2所示的结果。这三类茶叶由于制作方法差异较大,因而表现出的风味差别也是异常显著的,第二主成分的累积贡献率等于100%,前两个主成分反映了风味特征的全部信息。能够清晰地显示出判别结果,说明主成分之间的独立性较强,当在图上出现图像区域有交叉或重叠,说明主成分所含的信息有部分或全部重复。其他不同类别的茶叶也能够显示出与此相同的判别图形,限于篇幅这里不再累赘。不同产地的同类茶叶由于风味差异也能够分辨区别,祁门红茶以其独特的香气而誉满全球,其香气在红茶种类中别具一格,“祁门香气”因此成为茶叶审品的一句专业术语。用印度、斯里兰卡、尼泊尔、肯尼亚和祁门等各产地红茶进行比较,图3所示结果没有产生分组区域的交叉或重叠,说明各产地红茶的风味类型存在差异。结果解释为,尼泊尔、印度和斯里兰卡的产地红茶风味相对接近,而祁门红茶和肯尼亚红茶的风味与之比较却是大相径庭,可以确认决定祁门红茶香气的挥发性物质不同于其他红茶。

2.4 茶叶质量等级评价

茶叶质量通常是由等级标记的,而茶叶风味物质是构成茶叶质量的重要因素之一,因此可以将风味和等级制定结合分析。用红茶1~4级(b1~b4),炒青绿茶1~6级(g1~g6)共10个样品进行分析,结果以图4表示。

红茶的等级分别较为合理,在区域中有一定的分布趋势。炒青绿茶1级出现较大的谬误,5级和6级有微小差异,事实上1级绿茶是配制的。



图2 茶叶类型判别

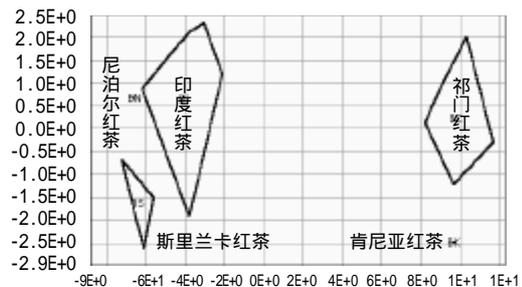


图3 茶类产地判别

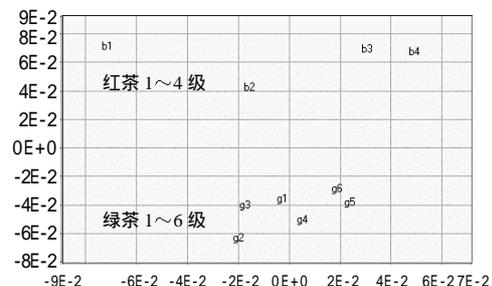


图4 红茶等级和绿茶等级评价

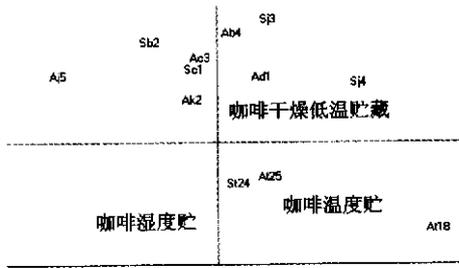


图5 咖啡贮藏条件影响的风味变化

2.5 贮藏条件影响食品的品质和风味变化

利用以上主成分分析和判别分析方法，可以进一步推广应用于食品质量的检测以及对比分析。对于异常食品来说，挥发性物质成分的组成与结构与正常食品比较会有差别，因而常常会有异味、怪味、变味等气味的变化，这种变化是一种量变累积的过程。咖啡豆经上述处理 10d 后，经 FOX3000 感测分类结果为图 5，湿度和温度对贮藏咖啡的品质影响较为显著，感测结果是所有试验咖啡样品的变化具有显著的一致性，且与实验品种无关。温度也会影响贮藏咖啡的质量，一定的温度环境下改变了咖啡的原有风味。用固相微量吸附法 (Solid phase microextraction, SPME) 和 GC/MS 进一步对咖啡中 5- 甲基 -2- 糠醛、糠基醇、2- 乙基 -3- 甲基吡嗪、1,3- 氧氮杂茂和硫磺类等相关挥发性成分进行了确认^[3]，其中乙酸类略有增加 (0.1%~0.4%)，硫磺类化合物低于文献报道的人体感官阈值^[4] ($\leq 4000 \times 10^{-9}$)，5- 甲基 -2- 糠醛的变化范围在 32.16ng/g~84.85ng/g。由此可见影响咖啡香气的挥发性成分确有变化。

3 讨论

氧化膜传感器因其灵敏高、简易和快速的特点在环境、医药、食品、化工等行业领域中得到广泛应用。

食品和药品行业中已非局限于挥发性成分的分类分析应用，在质量控制、药食品安全、农药污染残留以及利用 FOX3000 对快餐食品、肉食类罐头和绿色食品鉴别等检测应用研究有了新的进展^[5]。食品风味是由多种挥发性化学成分构成的，人的嗅觉与嗜好则是对风味成分总体的感觉。FOX 型的氧化膜传感器是模仿这种感觉方式，用多种膜电器抵抗式感测器同时感测，以获得大量数据进行判别和聚类，在多维空间实现了感官评价和化学方法难以达到的量化。因此，在使用这种方法时与制定公认的标准样品对照分析还是很重要的，这也是在进一步拓宽应用研究中的难点之一。尤其是对质量和安全评价应用研究，仍然需要配合定性和定量分析确认，反复试验才可能提出符合实际的应用模式。

参考文献：

- [1] Fryder M, et al. A calibration technique for the electronic nose[M]. Proceedings of Transducers '95 and Eurosensors IX, Sweden, 1995. 683-686.
- [2] Chapman J, Strassburger. Givaudan Roure flavours, electronic nose technology in the flavour industry: moving from R&D to the production floor, Seminars in food analysis[J]. Chapman & Hall, 1998, (3): 5-13.
- [3] 范远景, 小原章裕, 松久次雄. 金属氧化膜传感器对嗜好性饮料的分类[C]. 第 55 届日本营养·食粮学会演讲要旨集, 2001, 55: 245.
- [4] Tan TT, Loubet F, et al. Quality control of coffee using the fox4000 electronic nose[J]. ISIE '97, IEEE International Symposium on Industrial Electronics, Guimaraes-Portugal, 1997, (1): 140.
- [5] Limin Zhu, Randal S, et al. Quality control of flavours in the pharmaceutical industry using electronic noses[M]. MERCK Company, USA, 2001. 2-3.

○ 欢迎订阅 ○

膜科学与技术(双月刊)

国内刊号: CN62-1049/TB

国际刊号: ISSN1007-8924

《膜科学与技术》创刊于 1981 年，是国内唯一一本介绍有关膜和膜技术及水处理技术的基础理论研究，报道国内外膜科学和水处理领域的最新研究成果及在石油、化工、冶金、医药、环保及生物制品提纯等领域的应用成果及产业化情况；反映该学科的发展动态和趋势及最新信息的科技期刊。

本刊在膜分离与水处理行业影响力大，是您宣传产品和扩大企业影响的最佳选择，欢迎来函来电洽谈广告业务。

本刊国内定价 10 元 / 本，全年 60 元，邮发代号：54-40，可通过全国各地邮局订阅，或随时向编辑部直接订阅。

地址：北京市朝阳区北三环东路 19 号蓝星大厦 606 室

邮编：100029

电话 / 传真：010-80485240(1)，/64452115

E-mail: mkxx@china-bluestar.com