

# 基于电子鼻和神经网络对广式香肠脂肪氧化的评价

顾欣哲, 吴振川, 刘芮瑜, 尹涛, 何淑文, 屠康, 潘磊庆\*

(南京农业大学食品科技学院, 江苏省肉类生产与加工质量安全控制协同创新中心, 江苏 南京 210095)

**摘要:** 采用电子鼻技术对广式香肠加工和贮藏过程中的脂肪氧化程度进行检测。在加工和贮藏中, 分别提取香肠烘干0~120 h和贮藏0~20周电子鼻响应值, 同时检测香肠的酸价(acid value, AV)和过氧化值(peroxide value, POV)来评价香肠的脂肪氧化程度, 建立两者之间相关性。通过Loading分析、方差分析和Pearson相关性分析评价10个传感器对香肠气味的贡献率, 选出最佳传感器阵列, 通过人工神经网络方法建立香肠AV和POV的预测模型。结果表明:  $S_4$ 、 $S_6$ 、 $S_7$ 、 $S_8$ 和 $S_9$ 为香肠加工过程中对脂肪氧化表征的最佳传感器阵列,  $S_6$ 、 $S_7$ 、 $S_8$ 和 $S_9$ 为香肠贮藏过程中的最佳传感器阵列。在加工和贮藏过程中模型预测效果较好。其中, 对于加工过程, 基于全部传感器阵列模型对AV和POV预测的 $R^2$ 分别为0.959和0.930, 而基于最佳传感器阵列对AV和POV预测的 $R^2$ 分别为0.930和0.914; 对于贮藏过程, 基于最佳传感器对POV预测模型 $R^2$ 为0.805外, 其余皆在0.9以上。因此, 电子鼻在广式香肠加工和贮藏过程中对其脂肪氧化程度的检测有着比较好的效果, 可以进一步应用到广式香肠的商业生产和贮藏。

**关键词:** 广式香肠; 电子鼻; 脂肪氧化; 神经网络; 预测

## Evaluation of Fat Oxidation in Cantonese Sausage during Processing and Storage Using an Electronic Nose and Artificial Neural Network

GU Xinzhe, WU Zhenchuan, LIU Ruiyu, YIN Tao, HE Shuwen, TU Kang, PAN Leiqing\*

(Jiangsu Collaborative Innovation Center of Meat Production and Processing Quality Safety Control, College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

**Abstract:** In this study, an electronic nose was used to detect the flavor of Cantonese sausage during processing (0, 12, 24, 36, 42, 48, 54, 60, 72, 96 and 120 h) and storage (0, 2, 4, 6, 8, 12 and 20 weeks). The acid value (AV) and peroxide value (POV) were simultaneously measured to evaluate fat oxidation in Cantonese sausage. The contribution rates of 10 sensors to the flavor of sausages were evaluated through loading analysis, variance analysis and Pearson analysis. The results indicated that as the optimal sensor arrays for monitoring fat oxidation,  $S_4$ ,  $S_6$ ,  $S_7$ ,  $S_8$  and  $S_9$  for processing and  $S_6$ ,  $S_7$ ,  $S_8$  and  $S_9$  for storage were selected. Artificial neural network (ANN) models were developed to predict the degree of fat oxidation in Cantonese sausage using electronic nose data. The  $R^2$  values of the models based on all sensors for AV and POV prediction during processing were 0.959 and 0.930, respectively, while those were 0.930 and 0.914 based on the optimal sensors, respectively. During storage, all the  $R^2$  values were greater than 0.9, except for the POV prediction model based on the optimal sensors with  $R^2$  value of 0.805. Therefore, the electronic nose was suitable for evaluating fat oxidation in Cantonese sausages during processing and storage, which could be further applied to guide the commercial production and storage of Cantonese sausage.

**Key words:** Cantonese sausage; electronic nose; fat oxidation; artificial neural network; prediction model

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201624022

中图分类号: TS207.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 24-0142-07

引文格式:

顾欣哲, 吴振川, 刘芮瑜, 等. 基于电子鼻和神经网络对广式香肠脂肪氧化的评价[J]. 食品科学, 2016, 37(24): 142-148.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201624022. <http://www.spkx.net.cn>

GU Xinzhe, WU Zhenchuan, LIU Ruiyu, et al. Evaluation of fat oxidation in cantonese sausage during processing and storage using an electronic nose and artificial neural network[J]. Food Science, 2016, 37(24): 142-148. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201624022. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2016-03-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31571769); 江苏高校优势学科建设工程资助项目;

安徽省科技攻关计划项目(1604a0702031)

作者简介: 顾欣哲(1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为农产品无损检测和控制。E-mail: 2014108045@njau.edu.cn

\*通信作者: 潘磊庆(1980—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为农产品品质无损检测。E-mail: pan\_leiqing@njau.edu.cn

广式香肠是我国传统肉制品之一,风味独特、历史悠久,在世界各地享有盛誉<sup>[1]</sup>。脂肪氧化是决定广式香肠风味的一个主要反应,对其颜色、纹理、质地、香味、滋味、水分活度和生物活性有着重要的影响<sup>[2]</sup>。目前,对于香肠加工商业上多选择高温干燥代替自然干燥来加速香肠的脂肪氧化,缩短加工时间,得到良好的风味<sup>[3]</sup>,但这也是香肠发生过氧化、出现异味的一个重要原因。而且,广式香肠的贮藏期一般较长,过氧化、哈败等问题也频频发生,造成较大的经济损失<sup>[4]</sup>。因此,对香肠加工或贮藏过程中脂肪氧化程度的评价显得非常重要。

目前,对于广式香肠脂肪氧化程度的检测一般是通过测定酸价(acid value, AV)和过氧化值(peroxide value, POV),这也是决定广式香肠品质的两个关键指标<sup>[5-6]</sup>。但是对于这两项指标的测定,通常按照国标使用化学方法,前处理繁琐、操作要求高、费时费力,不能快速简单的得到结果,所以亟需寻求一种便捷的方法。在腌腊肉制品脂肪氧化过程中,气味是一个十分重要的指标,脂肪的过氧化导致一种令人难以忍受的哈败味<sup>[7]</sup>。20世纪90年代以来,电子鼻在识别、分析和检测肉及肉制品等方面有了较大的发展。电子鼻是一种模拟动物嗅觉的装置,能识别简单或复杂的气体<sup>[8-9]</sup>,已广泛应用于肉品的新鲜度判别、等级判定、种类区分、质量评价以及安全控制等方面。并且关于气味指纹技术对中式香肠品质的检测,目前只有极少的报道,张胡彬等<sup>[10]</sup>使用电子鼻对发酵香肠的理化指标进行预测,建立的偏最小二乘法模型能够快速预测香肠的挥发性盐基氮含量和POV,标准误差分别为0.156 mg/100 g和0.003 0 meq/kg。

本实验使用PEN3电子鼻对广式香肠加工和贮藏中的气味进行检测,采用多种方法优化气味传感器阵列并建立气味值与香肠AV和POV之间的关系,同时通过气味预测模型预测这两个指标的变化,从而预测香肠的氧化程度。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

猪腿肉、猪背膘、猪小肠肠衣 南京苏食公司; 配料 市购。

### 1.2 仪器与设备

PEN3电子鼻 德国 Airsense公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 广式香肠的制作

猪腿肉和猪背膘分别通过5 mm筛板绞肉机绞成肉丁,按表1所示添加配料<sup>[1]</sup>,充分搅拌混匀,于4 ℃冷却间腌制1 h后,加入灌肠机内,灌入猪小肠肠衣中。肠衣在灌制前在温水中浸泡30 min,洗净。为保持

实验一致性,每根香肠长度为(15±2) cm,直径为(2.5±0.2) cm,质量为(125±5) g。香肠灌制结束后,每隔1.5 cm用细针刺孔,放气,分节好的香肠于35 ℃温水中漂洗,沥干,悬挂于恒温恒湿箱中烘烤成熟<sup>[11]</sup>。按表2条件烘制广式香肠,烘烤至第4阶段(50 h)结束拿出部分香肠密封包装<sup>[1]</sup>,在(25±5) ℃条件下贮藏,剩下部分继续第5阶段的烘烤,以待后续实验。

表1 广式香肠制作配方

Table 1 Formulation of Cantonese sausage

配料	瘦肉	背膘	盐	糖	大曲酒	水	亚硝酸钠
添加量	70	30	3.5	12	4	20	0.02

表2 广式香肠加工条件

Table 2 Processing conditions of Cantonese sausage

烘烤条件	温度/℃	相对湿度/%	时间/h
第1阶段	50	38	16
第2阶段	55	45	12
第3阶段	52	42	12
第4阶段	55	40	10
第5阶段	55	40	70

#### 1.3.2 电子鼻气味值的提取

电子鼻系统是由一个进样系统、一个包含10个金属氧化物传感器的探测系统和一个用于数据记录和分析的模式识别软件组成<sup>[12]</sup>。每个传感器通常对不同的挥发性物质敏感,10个金属氧化物传感器分别为W1C/S<sub>1</sub>(芳香型化合物)、W5S/S<sub>2</sub>(氮氧化物)、W3C/S<sub>3</sub>(氨类和芳香型化合物)、W6S/S<sub>4</sub>(氢气)、W5C/S<sub>5</sub>(烯烃和芳香型化合物)、W1S/S<sub>6</sub>(烃类物质)、W1W/S<sub>7</sub>(硫化氢)、W2S/S<sub>8</sub>(醇类和部分芳香型化合物)、W2W/S<sub>9</sub>(芳香化合物和有机硫化物)、W3S/S<sub>10</sub>(烷烃)<sup>[13]</sup>。测定时进样针以恒定的速率吸取样品顶端空间的气体,气体进入传感器室后,10个传感器的导电率发生改变。传感器响应值即 $G/G_0$ (相对电导率), $G$ 和 $G_0$ 分别代表样品气体的电导率和金属传感器吸附过滤后的空气的电导率。样品气体浓度越大, $G/G_0$ 越偏离1,如果样品气体浓度低于检测限或者没有样品气体,则 $G/G_0$ 接近甚至等于1<sup>[14]</sup>。

在广式香肠加工过程中,在香肠烘烤的0、12、24、36、42、48、54、60、72、96 h和120 h取样,提取气味值;选取香肠贮藏0、2、4、6、8、12周和20周的样品提取气味值。进行电子鼻实验时,整根香肠置于1 000 mL塑料盒中,用锡箔纸密封,30 ℃条件下顶空吸附20 min,然后提取气味值。电子鼻测量参数设置:洗气时间110 s、调零时间5 s、样品准备时间5 s、进样时间60 s、流速300 mL/min<sup>[10]</sup>。

### 1.3.3 AV和POV测定

分别于广式香肠烘制的0、12、24、36、42、48、54、60、72、96、120 h和贮藏的0、2、4、6、8、12、20周取样,测定其AV和POV。按GB/T 5009.44—2003《肉与肉制品卫生标准的分析方法》<sup>[15]</sup>操作提取香肠脂肪,按GB/T 5538—2005《过植物油脂过氧化值测定》<sup>[16]</sup>测定香肠的过氧化值,按GB/T 5009.37—2003《食用植物油卫生标准的分析方法》<sup>[17]</sup>测定香肠的AV。

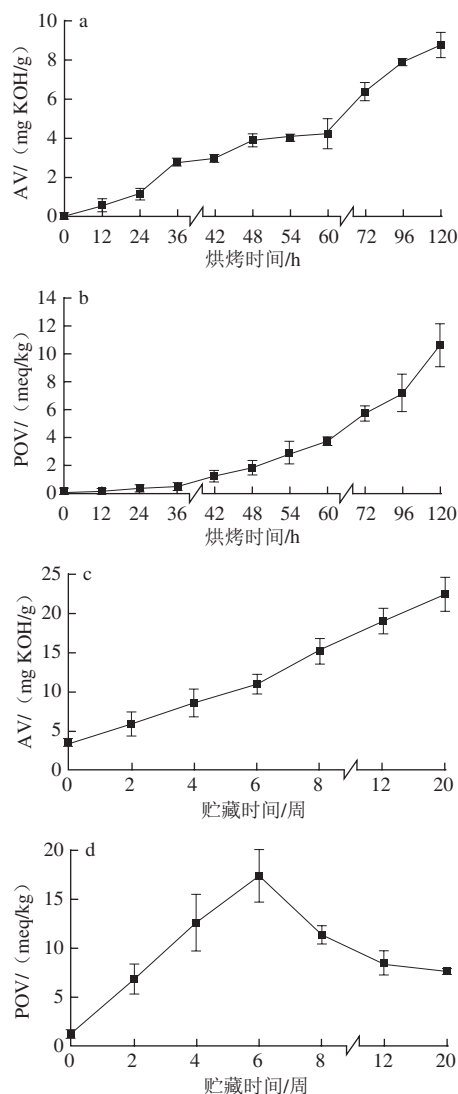
### 1.4 数据处理

使用电子鼻自带WinMuster软件(PEN 3, WinMuster Air-sense Analytics Inc., Germany)进行Loading分析;使用SPSS 18.0软件(The SPSS Inc. Chicago., USA)软件进行方差分析、Pearson相关性分析和人工神经网络(artificial neural network, ANN)分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 广式香肠加工和贮藏过程中的AV和POV变化

据标GB 2730—2005《腌腊肉制品卫生标准》<sup>[18]</sup>规定,中式香肠AV(以脂肪计)不能超过4 mg KOH/g,过氧化值(POV,以脂肪计)不能超过39.4 meq/kg。如图1a和图1b所示,广式香肠在加工过程中AV和POV不断上升。0 h时,香肠的AV为0.052 mg KOH/g,到120 h时升至8.769 mg KOH/g,说明整个加工过程中脂肪不断氧化。在香肠加工早期(0~36 h),AV急剧上升,但在接下来的24 h(36~60 h),AV的上升趋势减缓;60 h之后,以比加工早期更快的速率急剧上升,而且AV在60 h后超过4 mg KOH/g,判断烘烤到60 h后的香肠发生脂肪过氧化,失去食用价值。而POV在120 h的加工过程中以越来越快的速率上升,但在整个加工过程中始终未超过国标的限制,这与加工中过氧化物的分解有关,也说明单一的POV指标并不能很好地体现香肠的脂质氧化程度。如图1c和图1d所示,在贮藏过程中广式香肠的AV不断上升,说明这一过程中广式香肠脂肪继续氧化,2周后AV超过4 mg KOH/g,判断香肠在贮藏2周后发生脂肪过氧化,品质劣变,丧失食用价值;在贮藏期间,广式香肠的POV在0~6周急剧上升,在6~8周快速下降,这是因为6周后香肠的过氧化物累积过多,在贮藏后期过氧化物的分解速率高于其生成速率<sup>[19]</sup>,反而使POV在这期间后下降。



a. 加工过程中的AV变化; b. 加工过程中的POV变化;  
c. 贮藏过程中的AV变化; d. 贮藏过程中的POV变化。

图1 广式香肠加工和贮藏过程中AV和POV变化

Fig. 1 Changes in AV and POV of Cantonese sausage during processing and storage

### 2.2 广式香肠加工和贮藏过程中的气味变化

广式香肠的挥发性物质来源于多种途径,在烘制过程中,各成分(脂肪、蛋白质、酒精和糖)发生的化学反应导致香肠独特的气味<sup>[1]</sup>。图2a显示了广式香肠烘烤120 h的电子鼻响应信号变化,每条曲线代表一个传感器。图2a中大部分传感器的响应值不断下降, $S_8$ 、 $S_6$ 、 $S_9$ 传感器响应值变化较大,尤其是 $S_8$ ,与其他传感器有不同的变化趋势,气味值在初始阶段(0~12 h)先增大,很快到达顶峰,然后12 h后急剧下降,这是因为广式香肠在制作过程中添加了大量酒精,而 $S_8$ 对酒精敏感,在烘干过程中,乙醇的酯化反应一直在进行。据研究,乙醇阈值低,有强烈的水果香味<sup>[1]</sup>,对广式香肠的风味形成占据较大的贡献值,使其具有较好的风味并掩盖腐臭气

味的产生<sup>[20]</sup>。其他途径如脂质氧化、氨基酸分解代谢,微生物活动等对广式香肠风味的形成也具有一定的贡献。脂质氧化丰富了广式香肠的风味特征,使其具有干发酵香肠的芳香感<sup>[1]</sup>;蛋白质降解产生一些多肽、氨基酸等小分子物质,有些是广式香肠的风味物质或风味前体物质<sup>[21]</sup>;还有,肉中内源酶以及微生物代谢产生酶、糖等的降解也与广式香肠的挥发物形成有关<sup>[21]</sup>。香肠在烘烤60 h后各个传感器响应值下降趋势减弱,96 h后趋向于1,这与香肠在60 h后脂肪过氧化有关。图2b是广式香肠贮藏20周过程中10个传感器的响应信号变化图,大部分传感器响应值先上升,2周时达到顶峰,然后不断下降,直至8周后趋于稳定,接近于1,其中S<sub>8</sub>、S<sub>6</sub>、S<sub>9</sub>的响应值变化较大,这与香肠的脂肪氧化趋势一致。据研究,广式香肠在烘烤过程中,不断发生脂质氧化、蛋白质分解等反应,形成良好的风味特征。将香肠从烘箱中取出贮藏后,这些反应并不会停止,因此香肠的水分、脂肪、蛋白质会始终产生轻微的变化<sup>[22]</sup>。在广式香肠贮藏初期(0~2周),香肠的不饱和脂肪酸继续氧化,生成的一些小分子物质丰富了香肠的风味<sup>[23]</sup>。从电子鼻检测结果来看,即S<sub>8</sub>、S<sub>6</sub>、S<sub>9</sub>等传感器响应值的上升,代表芳香物质的积累,广式香肠的进一步成熟。当香肠的不饱和脂肪酸氧化到一定程度,继续氧化,会产生一些令人讨厌的气味<sup>[7]</sup>,体现在电子检测结果上即S<sub>8</sub>、S<sub>6</sub>、S<sub>9</sub>等传感器响应值的下降,芳香物质产生减少,产品开始劣变。

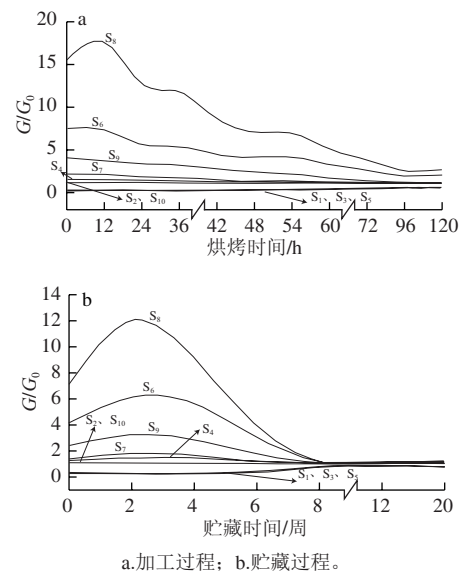


图2 广式香肠加工和贮藏过程中10个传感器的响应值变化  
Fig. 2 Response values of 10 sensors to Cantonese sausage during processing and storage

### 2.3 最佳传感器阵列的选择

本实验使用3种方法选择广式香肠的最佳传感器阵列:Loading分析、方差分析、Pearson多重相关性分析。在广式香肠传感器响应值的分析中,S<sub>8</sub>、S<sub>6</sub>、S<sub>9</sub>的响应较强,变化较大,可以确定为最佳传感器。

#### 2.3.1 传感器响应值的Loading分析

图3a是广式香肠120 h的加工过程中10个传感器响

表3 加工过程中10个传感器响应值的方差分析  
Table 3 Analysis of variance of response values of 10 sensors during processing

烘烤时间/h	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	S <sub>6</sub>	S <sub>7</sub>	S <sub>8</sub>	S <sub>9</sub>	S <sub>10</sub>
0	0.261±0.014 <sup>a</sup>	1.006±0.013 <sup>ab</sup>	0.208±0.013 <sup>a</sup>	1.503±0.079 <sup>a</sup>	0.176±0.016 <sup>a</sup>	7.555±0.902 <sup>a</sup>	2.218±0.557 <sup>a</sup>	15.510±1.526 <sup>a</sup>	4.076±1.155 <sup>a</sup>	1.119±0.014 <sup>b</sup>
12	0.264±0.010 <sup>a</sup>	1.001±0.021 <sup>ab</sup>	0.213±0.009 <sup>a</sup>	1.529±0.057 <sup>b</sup>	0.182±0.007 <sup>a</sup>	7.318±0.704 <sup>a</sup>	2.137±0.151 <sup>a</sup>	17.625±1.356 <sup>b</sup>	3.752±0.207 <sup>b</sup>	1.155±0.018 <sup>a</sup>
24	0.301±0.010 <sup>b</sup>	1.009±0.016 <sup>b</sup>	0.250±0.009 <sup>b</sup>	1.425±0.050 <sup>c</sup>	0.209±0.009 <sup>b</sup>	5.640±0.453 <sup>b</sup>	1.856±0.110 <sup>b</sup>	12.733±0.887 <sup>c</sup>	3.343±0.161 <sup>c</sup>	1.111±0.013 <sup>c</sup>
36	0.305±0.008 <sup>b</sup>	1.005±0.013 <sup>ab</sup>	0.253±0.007 <sup>b</sup>	1.416±0.041 <sup>c</sup>	0.211±0.007 <sup>b</sup>	5.374±0.308 <sup>b</sup>	1.792±0.084 <sup>b</sup>	11.844±0.757 <sup>d</sup>	3.233±0.125 <sup>c</sup>	1.097±0.008 <sup>de</sup>
42	0.334±0.017 <sup>c</sup>	1.005±0.014 <sup>ab</sup>	0.279±0.017 <sup>c</sup>	1.287±0.050 <sup>d</sup>	0.231±0.016 <sup>c</sup>	4.457±0.487 <sup>c</sup>	1.534±0.194 <sup>c</sup>	8.588±1.103 <sup>c</sup>	2.786±0.509 <sup>d</sup>	1.073±0.007 <sup>f</sup>
48	0.352±0.016 <sup>d</sup>	1.003±0.017 <sup>ab</sup>	0.293±0.016 <sup>d</sup>	1.262±0.041 <sup>d</sup>	0.243±0.016 <sup>c</sup>	4.146±0.373 <sup>d</sup>	1.374±0.119 <sup>d</sup>	7.123±0.836 <sup>f</sup>	2.432±0.369 <sup>e</sup>	1.077±0.005 <sup>f</sup>
54	0.370±0.020 <sup>e</sup>	0.998±0.023 <sup>ab</sup>	0.324±0.020 <sup>e</sup>	1.194±0.021 <sup>e</sup>	0.275±0.018 <sup>d</sup>	4.191±0.383 <sup>de</sup>	1.353±0.079 <sup>d</sup>	6.943±0.882 <sup>f</sup>	2.168±0.197 <sup>f</sup>	1.115±0.006 <sup>bc</sup>
60	0.430±0.021 <sup>f</sup>	0.994±0.016 <sup>a</sup>	0.381±0.021 <sup>f</sup>	1.149±0.018 <sup>f</sup>	0.330±0.020 <sup>e</sup>	3.271±0.284 <sup>e</sup>	1.186±0.045 <sup>e</sup>	5.093±0.535 <sup>e</sup>	1.697±0.135 <sup>g</sup>	1.104±0.008 <sup>d</sup>
72	0.501±0.028 <sup>g</sup>	0.999±0.019 <sup>ab</sup>	0.453±0.029 <sup>g</sup>	1.116±0.046 <sup>g</sup>	0.401±0.031 <sup>f</sup>	2.639±0.273 <sup>f</sup>	1.105±0.034 <sup>ef</sup>	3.785±0.398 <sup>h</sup>	1.400±0.113 <sup>h</sup>	1.092±0.011 <sup>e</sup>
96	0.600±0.028 <sup>h</sup>	1.000±0.017 <sup>ab</sup>	0.557±0.030 <sup>h</sup>	1.067±0.013 <sup>h</sup>	0.520±0.037 <sup>g</sup>	1.966±0.163 <sup>g</sup>	1.050±0.015 <sup>f</sup>	2.560±0.281 <sup>i</sup>	1.163±0.050 <sup>i</sup>	1.076±0.014 <sup>f</sup>
120	0.587±0.015 <sup>i</sup>	1.001±0.013 <sup>ab</sup>	0.549±0.017 <sup>h</sup>	1.061±0.011 <sup>h</sup>	0.509±0.022 <sup>g</sup>	2.102±0.120 <sup>g</sup>	1.054±0.013 <sup>f</sup>	2.654±0.173 <sup>i</sup>	1.179±0.041 <sup>i</sup>	1.061±0.013 <sup>g</sup>

注:同列肩标不同字母表示差异显著(P<0.05)。表4同。

表4 10个传感器贮藏过程中响应值的方差分析  
Table 4 Analysis of variance of response values of 10 sensors during storage

贮藏时间/周	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	S <sub>6</sub>	S <sub>7</sub>	S <sub>8</sub>	S <sub>9</sub>	S <sub>10</sub>
0	0.352±0.016 <sup>a</sup>	1.003±0.017 <sup>a</sup>	0.293±0.016 <sup>a</sup>	1.262±0.041 <sup>a</sup>	0.243±0.016 <sup>a</sup>	4.146±0.373 <sup>a</sup>	1.374±0.119 <sup>a</sup>	7.123±0.836 <sup>a</sup>	2.432±0.369 <sup>a</sup>	1.077±0.005 <sup>a</sup>
2	0.292±0.014 <sup>b</sup>	1.004±0.014 <sup>a</sup>	0.241±0.011 <sup>b</sup>	1.467±0.062 <sup>b</sup>	0.204±0.009 <sup>b</sup>	6.112±0.525 <sup>b</sup>	1.793±0.097 <sup>b</sup>	12.024±0.897 <sup>b</sup>	3.220±0.170 <sup>b</sup>	1.076±0.010 <sup>a</sup>
4	0.301±0.012 <sup>b</sup>	1.002±0.015 <sup>a</sup>	0.251±0.011 <sup>b</sup>	1.447±0.077 <sup>b</sup>	0.213±0.010 <sup>b</sup>	5.664±0.472 <sup>c</sup>	1.646±0.166 <sup>c</sup>	9.118±0.795 <sup>c</sup>	2.865±0.215 <sup>c</sup>	1.057±0.007 <sup>b</sup>
6	0.453±0.033 <sup>c</sup>	1.002±0.015 <sup>a</sup>	0.407±0.035 <sup>c</sup>	1.185±0.062 <sup>c</sup>	0.342±0.033 <sup>c</sup>	3.071±0.522 <sup>d</sup>	1.215±0.093 <sup>d</sup>	3.938±0.613 <sup>d</sup>	1.787±0.318 <sup>d</sup>	1.027±0.008 <sup>c</sup>
8	0.811±0.047 <sup>d</sup>	1.005±0.013 <sup>a</sup>	0.820±0.052 <sup>d</sup>	1.041±0.011 <sup>d</sup>	0.745±0.063 <sup>d</sup>	1.189±0.085 <sup>e</sup>	1.055±0.031 <sup>e</sup>	1.204±0.098 <sup>e</sup>	1.102±0.050 <sup>e</sup>	1.017±0.005 <sup>d</sup>
12	0.861±0.058 <sup>e</sup>	0.997±0.015 <sup>a</sup>	0.854±0.064 <sup>d</sup>	1.025±0.009 <sup>d</sup>	0.842±0.074 <sup>e</sup>	1.104±0.069 <sup>e</sup>	1.044±0.025 <sup>e</sup>	1.103±0.077 <sup>e</sup>	1.036±0.024 <sup>e</sup>	1.034±0.011 <sup>e</sup>
20	0.824±0.029 <sup>d</sup>	0.999±0.016 <sup>a</sup>	0.839±0.030 <sup>d</sup>	1.033±0.005 <sup>d</sup>	0.761±0.037 <sup>d</sup>	1.219±0.056 <sup>e</sup>	1.071±0.024 <sup>e</sup>	1.146±0.041 <sup>e</sup>	1.100±0.032 <sup>e</sup>	1.028±0.005 <sup>e</sup>



应值的Loading分析,可以得到各个传感器对香肠气味值的贡献大小。从图3a可以看出,第1主成分贡献率为98.72%,第2主成分贡献率为1.02%,前两个主成分的累积贡献率超过99%, $S_8$ 对第1主成分贡献值最大,其次是 $S_6$ 、 $S_9$ 和 $S_7$ 相对贡献较高,同时 $S_6$ 、 $S_9$ 和 $S_7$ 对第2主成分贡献值较高,而 $S_8$ 对第2主成分贡献值最小,由于第1主成分的贡献率远高于第2主成分,综合考虑,电子鼻对广式香肠加工过程中气味值的提取中, $S_8$ 有最大的贡献率, $S_6$ 、 $S_9$ 次之,随后是 $S_7$ 、 $S_4$ 等,根据Loading分析结果, $S_8$ 、 $S_6$ 、 $S_9$ 、 $S_7$ 、 $S_4$ 在120 h的烘烤过程中占据较大的贡献率。图3b是广式香肠贮藏20周的时间内10个传感器的Loading分析,其中第1主成分贡献率为99.25%,第2主成分贡献率为0.55%,类似于加工过程, $S_8$ 对第1主成分贡献值最大, $S_6$ 对第2主成分贡献值最大,综合考虑, $S_8$ 有最大的贡献率, $S_6$ 次之,随后是 $S_9$ 、 $S_7$ 、 $S_4$ 等,根据Loading分析结果, $S_8$ 、 $S_6$ 、 $S_9$ 、 $S_7$ 、 $S_4$ 在20周的贮藏过程中占据较大的贡献率。

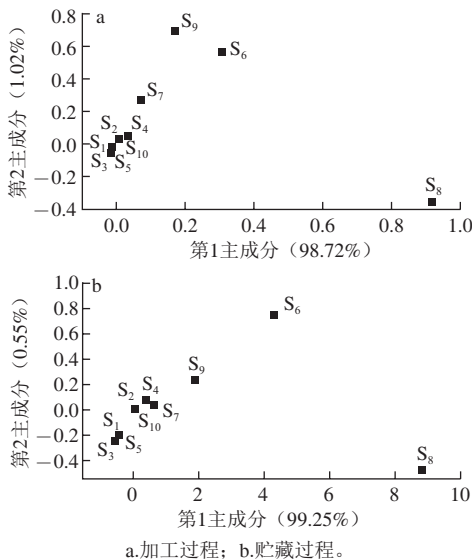


图3 10个传感器响应值的Loading分析  
Fig. 3 Loading analysis of response values of 10 sensors

2.3.2 传感器响应值的方差分析

使用邓肯多重比较检验方法( $P<0.05$ )评估广式香肠0~120 h烘烤过程中不同检测点传感器响应值的差异。如表3所示,除 $S_2$ 对香肠加工的不同检测点没有显著差异外,其余传感器均表现显著性。在香肠烘烤的0~24 h, $S_4$ 、 $S_8$ 、 $S_9$ 、 $S_{10}$ 在这3个检测点的气味值两两比较均表现显著性;而24~36 h,绝大部分传感器的响应值没有显著性;从36~48 h的烘烤过程中, $S_1$ 、 $S_3$ 、 $S_6$ 、 $S_7$ 、 $S_8$ 、 $S_9$ 传感器的响应值均体现显著性;而48~54 h之间,由于香肠的气味值变化较小,大多数传感器响应值在这两个检

测点差异不显著;54 h之后的加工阶段,由于香肠脂肪发生过氧化, $S_1$ 、 $S_3$ 、 $S_4$ 、 $S_5$ 、 $S_{10}$ 传感器的响应值变化相对较大,存在显著差异。综合考虑, $S_1$ 、 $S_3$ 、 $S_4$ 、 $S_8$ 、 $S_9$ 、 $S_{10}$ 在香肠加工120 h的各个阶段具有更显著的差异性。

使用邓肯多重比较检验方法( $P<0.05$ )评价广式香肠0~20周的贮藏过程中不同检测阶段传感器响应值的差异。如表4所示,除 $S_2$ 对香肠贮藏的不同阶段没有显著差异外,其余传感器均表现显著性。在香肠贮藏的0~2周,除 $S_2$ 和 $S_{10}$ 外,其他传感器均存在显著差异;2~4周,大多数传感器响应值变化较大,但在这两个检测点差异并不显著,这是因为在这段时间响应值先增大后减小,导致两个检测点的响应值变化不大;而在4~8周,除 $S_2$ 外的所有传感器的响应值两两比较后任两个贮藏阶段均体现显著性,因为在这一时期除 $S_2$ 外各个传感器的气味值急剧变化;在8~20周,绝大部分传感器的响应值没有显著差异,这是因为8周后各个传感器的响应值趋于平稳,接近于1。因此,在贮藏过程中,从传感器气味值的差异性来看,除 $S_2$ 外其余传感器在香肠贮藏20周各个阶段皆体现显著差异性。

2.3.3 Pearson相关性

根据Loading分析和方差分析结果, $S_8$ 、 $S_6$ 、 $S_9$ 、 $S_7$ 和 $S_4$ 暂时确定为广式香肠加工和贮藏过程中的最佳传感器,然后通过Pearson多重相关分析这5个传感器响应值之间的相关性,如表5所示,这5个传感器之间有较高的相关性。一般而言,当两个传感器响应值的相关性超过0.99,说明这两者的信息重叠较严重<sup>[24]</sup>,而贮藏过程中香肠的 $S_4$ 和 $S_6$ 的相关性为0.992,由于 $S_6$ 具有较高的响应值和贡献率,将 $S_4$ 从最佳传感器中剔除。所以120 h的烘烤过程中 $S_8$ 、 $S_6$ 、 $S_9$ 、 $S_7$ 和 $S_4$ 确定为最佳传感器,20周的贮藏过程中 $S_8$ 、 $S_6$ 、 $S_9$ 和 $S_7$ 确定为最佳传感器。

表5 加工和贮藏过程中选择传感器的Pearson多重相关性  
Table 5 Pearson correlation analysis of selected sensors for processing and storage

Pearson 相关性	加工过程					贮藏过程				
	$S_4$	$S_6$	$S_7$	$S_8$	$S_9$	$S_4$	$S_6$	$S_7$	$S_8$	$S_9$
$S_4$	1					1				
$S_6$	0.975**	1				0.992**	1			
$S_7$	0.960**	0.960**	1			0.980**	0.969**	1		
$S_8$	0.978**	0.977**	0.936**	1		0.973**	0.986**	0.971**	1	
$S_9$	0.961**	0.958**	0.980**	0.928**	1	0.980**	0.988**	0.975**	0.984**	1

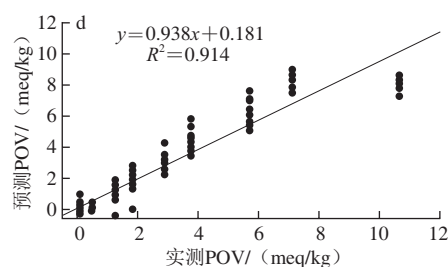
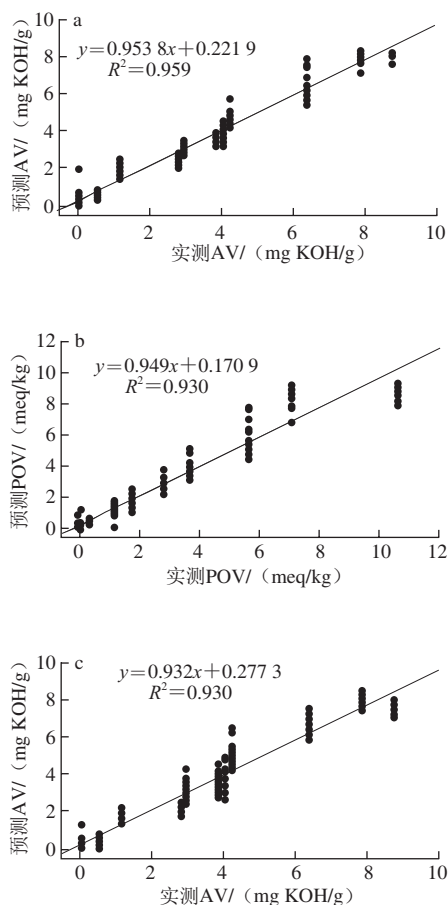
注:\*\*.极显著相关( $P<0.01$ )。

2.4 传感器阵列对广式香肠脂肪氧化的预测

2.4.1 广式香肠加工过程中AV和POV的预测

基于电子鼻响应值使用ANN对广式香肠加工120 h过

程中的AV和POV进行预测,以传感器响应值作为输入,以样品的AV和POV作为输出<sup>[25]</sup>。在加工过程中对于AV的ANN预测模型,基于全部传感器输入层为10,隐藏层为1,节点数为6,输出层为1;基于最佳传感器的ANN模型输入层为5,隐藏层为1,节点数为2,输出层为1。对于POV的ANN预测模型,基于全部传感器输入层为10,隐藏层为1,节点数为9,输出层为1;基于最佳传感器的ANN模型输入层为5,隐藏层为1,节点数为1,输出层为1。每个检测点设置训练集和验证集,训练集共有153个样本,验证集共有78个样本,以实测AV和POV为X轴,以预测AV和POV为Y轴建立线性方程。如图4所示,基于全部传感器和最优传感器阵列建立的预测模型,数据点分布于线性方程两侧,其中AV的数据点比POV更为集中,离散程度相对较低,说明气味值对香肠AV的预测效果更好。基于全部传感器阵列得到的AV和POV的预测模型 $R^2$ 分别为0.959和0.930,基于最佳传感器阵列得到的AV和POV的 $R^2$ 分别为0.930和0.914。全部传感器阵列得到的 $R^2$ 比最佳传感器相对较高,预测效果相对较好,但基于最佳传感器阵列对AV和POV的预测模型 $R^2$ 皆在0.9以上,结果也较好,而且减少冗长信息,简化计算,更利于分析,综合考虑,在香肠120 h的加工过程中,最佳传感器阵列可代替全部传感器预测脂肪氧化程度。



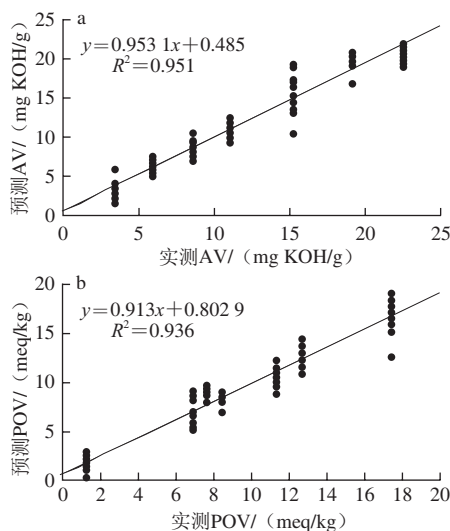
a.全部传感器的预测AV; b.全部传感器的预测POV;  
c.最佳传感器的预测AV; d.最佳传感器的预测POV。

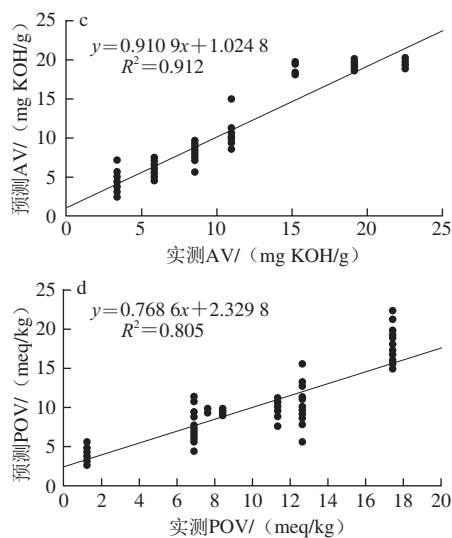
图4 基于不同传感器阵列对广式香肠加工过程中预测AV和POV

Fig. 4 AV and POV prediction of Cantonese sausage during processing based on different sensor arrays

#### 2.4.2 广式香肠贮藏过程中AV和POV的预测

在20周的贮藏过程中对于AV的ANN预测模型,基于全部传感器的模型输入层为10,隐藏层为1,节点数为6,输出层为1;基于最佳传感器的模型输入层为4,隐藏层为1,节点数为3,输出层为1。对于POV的预测模型,基于全部传感器的模型输入层为10,隐藏层为1,节点数为5,输出层为1;基于最佳传感器的模型输入层为4,隐藏层为1,节点数为6,输出层为1。每个检测点设置训练集和验证集,训练集共有105个样本,验证集共有70个样本,以实测AV和POV为X轴,以预测AV和POV为Y轴建立线性方程。如图5所示,基于全部传感器阵列得到的AV和POV的 $R^2$ 分别为0.951和0.936,基于最佳传感器阵列得到的AV和POV的 $R^2$ 分别为0.912和0.805。AV建立的模型 $R^2$ 高于POV,说明气味值对香肠AV的预测效果更好。基于全部传感器阵列建立的模型 $R^2$ 同样比最佳传感器高,并且基于最佳传感器建立的POV预测模型 $R^2$ 为0.805,下降幅度较大,信息丢失严重。虽然最佳传感器阵列建立的模型数据量少,利于分析,但它的预测效果较差,不宜成为香肠贮藏过程中脂肪氧化程度的预测模型,所以,综合考虑,在香肠20周的贮藏过程中,全部传感器阵列预测香肠脂肪氧化程度准确率较高。





a.全部传感器的预测AV; b.全部传感器的预测POV;  
c.最佳传感器的预测AV; d.最佳传感器的预测POV。

图5 基于不同传感器阵列对广式香肠贮藏过程中预测AV和POV  
Fig. 5 AV and POV prediction of Cantonese sausage during storage based on different sensor arrays

### 3 结论

本实验采用一种新的、无损便捷的技术对广式香肠加工和贮藏过程中的脂肪氧化程度进行评价。通过电子鼻对香肠加工和贮藏不同时间的气味值进行分析,发现其差异较大,通过Loading分析、方差分析和Pearson相关性分析确定加工过程中最佳传感器阵列为 $S_4$ 、 $S_6$ 、 $S_7$ 、 $S_8$ 和 $S_9$ ,贮藏过程中最佳传感器阵列为 $S_6$ 、 $S_7$ 、 $S_8$ 和 $S_9$ 。广式香肠120 h的加工过程中使用ANN模型对香肠AV和POV进行预测时,基于两种传感器阵列的预测效果较好,建立的预测模型与实际相比得到的 $R^2$ 皆在0.9以上;对香肠20周的贮藏过程中AV和POV预测效果也较好,除基于最佳传感器建立的POV预测值与实际值 $R^2$ 为0.805外,其余也皆在0.9以上。本实验使用电子鼻对广式香肠脂肪氧化程度进行检测,对香肠AV和POV的预测效果较好,可以为香肠商业生产和贮藏应用提供技术和理论参考依据。

### 参考文献:

- [1] SUN W Z, ZHAO Q Z, ZHAO H F, et al. Volatile compounds of Cantonese sausage released at different stages of processing and storage[J]. Food Chemistry, 2010, 121(2): 319-325. DOI:10.1016/j.foodchem.2009.12.031.
- [2] ESTÉVEZ M. Protein carbonyls in meat systems: a review[J]. Meat Science, 2011, 89(3): 259-279. DOI:10.1016/j.meatsci.2011.04.025.
- [3] ZHANG L, LIN Y H, LENG X, et al. Effect of sage (*Salvia officinalis*) on the oxidative stability of Chinese-style sausage during refrigerated storage[J]. Meat Science, 2013, 95(2): 145-150. DOI:10.1016/j.meatsci.2013.05.005.
- [4] 石丽梅,唐学燕,何志勇,等.玉米抗氧化肽对于中式香肠的氧化稳定性的影响[J].食品科技,2008(10):135-139. DOI:10.3969/j.issn.1005-9989.2008.10.039.
- [5] 李静,杨勇,杨钦鹏,等.不同氧化程度的脂肪对四川香肠加工贮藏过程中理化特性的影响[J].食品与发酵工业,2015,41(10):57-64. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201510011.
- [6] 于海,秦春君,吴雪燕,等.中式香肠中脂肪氧化对蛋白质氧化的影响[J].食品与发酵工业,2012,38(6):190-195. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.2012.06.040.
- [7] 于海,秦春君,葛庆丰,等.中式香肠加工及贮藏中脂肪氧化对其品质特性的影响[J].食品科学,2012,33(13):119-125.
- [8] PAN L Q, ZHANG W, ZHU N, et al. Early detection and classification of pathogenic fungal disease in post-harvest strawberry fruit by electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Research International, 2014, 62: 162-168. DOI:10.1016/j.foodres.2014.02.020.
- [9] TIAN X J, WANG J, CUI S Q. Analysis of pork adulteration in minced mutton using electronic nose of metal oxide sensors[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 119(4): 744-749. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2013.07.004.
- [10] 张胡彬,何健叶,王志耕,等.基于电子鼻的中式发酵香肠理化品质指标检测方法[J].食品与发酵工业,2014(7):205-211. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.2014.07.011.
- [11] 王文艳,彭增起,周光宏.中式香肠的制作[J].肉类工业,2006(6):5-6. DOI:10.3969/j.issn.1008-5467.2006.06.002.
- [12] 朱娜,毛淑波,潘磊庆,等.电子鼻对草莓采后贮藏早期霉菌感染的检测[J].农业工程学报,2013,29(5):266-273. DOI:10.3969/j.issn.1002-6819.2013.05.035.
- [13] AMALIA B. Metal oxide sensors for electronic noses and their application to food analysis[J]. Sensors, 2010, 10(4): 3882-3910. DOI:10.3390/s100403882.
- [14] SIRIPATRAWAN U. Rapid differentiation between *E. coli* and *Salmonella typhimurium* using metal oxide sensors integrated with pattern recognition[J]. Sensors and Actuators B, 2008, 133: 414-419. DOI:10.1016/j.snb.2008.02.046.
- [15] 卫生部.肉与肉制品卫生标准的分析方法:GB/T 5009.44—2003[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [16] 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会.过植物油脂过氧化值测定:GB/T 5538—2005[S].北京:中国标准出版社,2005.
- [17] 卫生部,国家标准化管理委员会.食用植物油卫生标准的分析方法:GB/T 5009.37—2003[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [18] 卫生部,国家标准化管理委员会.腌腊肉制品卫生标准:GB 2730—2005[S].北京:中国标准出版社,2005.
- [19] FAN W J, ZHANG Y K, CHEN Y C, et al. TBARS predictive models of pork sausages stored at different temperatures[J]. Meat Science, 2014, 96(1): 1-4. DOI:10.1016/j.meatsci.2013.06.025.
- [20] CHEN W Z, RUI H M, YUAN H T, et al. Analysis of dynamic chemical changes in Chinese cantonese sausage: factors influencing content of nitrite and formation of flavor substances[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 79(4): 1191-1195. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2006.04.007.
- [21] 孙为正.广式腊肠加工过程中脂质水解、蛋白质降解及风味成分变化研究[D].广州:华南理工大学,2011.
- [22] LIN K W, LIN S N. Effects of sodium lactate and trisodium phosphate on the physicochemical properties and shelf life of low-fat Chinese-style sausage[J]. Meat Science, 2002, 60(2): 147-154. DOI:10.1016/S0309-1740(01)00116-4.
- [23] WANG F S. Effects of three preservative agents on the shelf life of vacuum packaged Chinese-style sausage stored at 20 °C[J]. Meat Science, 2000, 56: 67-71. DOI:10.1016/S0309-1740(00)00022-X.
- [24] PAN L Q, ZHANG Q, ZHANG W, et al. Detection of cold injury in peaches by hyperspectral reflectance imaging and artificial neural network[J]. Food Chemistry, 2016, 192: 134-141. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.06.106.
- [25] HONG X Z, WANG J, HAI Z. Discrimination and prediction of multiple beef freshness indexes based on electronic nose[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 161(1): 381-389. DOI:10.1016/j.snb.2011.10.048.