

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2020.05.025

基于色差及电子鼻的红糖品质研究

曾欣怡¹, 陈尔豹¹, 张 雨¹, 宋焕禄¹✉, 赵抒娜², 王 宝²

(1. 北京工商大学 食品与健康学院, 北京 100048;

2. 中粮营养健康研究院有限公司, 北京 102209)

摘 要: 以红糖作为研究对象, 对比不同产地及榨季红糖固体及其在相同浓度溶解时液体的色差, 以及分析红糖固体样品特征气味成分并探讨色差计及电子鼻测定红糖风味品质的可行性。实验结果表明: 不同产地及榨季的红糖样品的色泽具有明显差异, 且不同产地的红糖样品挥发性成分也有差异。电子鼻可以有效识别判定不同产地的红糖并测定其特征气体成分, 即硫化物及氮氧化物。色差计和电子鼻皆可以作为代替感官评价对红糖风味品质进行测定及评价的技术手段。

关键词: 红糖; 色差; 香气; 电子鼻; 风味品质

中图分类号: TS242.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7561(2020)05-0170-11

网络首发时间: 2020-08-20 11:05:44

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20200819.1823.005.html>

Research on Brown Sugar Quality Using Color Difference and Electronic Nose

ZENG Xin-yi¹, CHEN Er-bao¹, ZHANG Yu¹, SONG Huan-lu¹✉, ZHAO Shu-na², WANG Bao²

(1. College of Food and Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2. COFCO Nutrition and Health Research Institute Co., Ltd., Beijing 102209, China)

Abstract: Took brown sugar as the research object, this paper compared the color difference of brown sugar solids in different origins and pressed seasons and the liquid when they are dissolved at the same concentration, and analyzed the characteristic odor components of brown sugar solid samples and discussed the feasibility of color difference meter and electronic nose to determine the flavor quality of brown sugar. The experimental results showed that the color of brown sugar samples from different origins and extraction seasons were obviously different, and the volatile components of brown sugar samples from different origins were also different. The electronic nose can effectively identify and determine brown sugar from different origins and determine its characteristic gas components, namely sulfides and nitrogen oxides. Both the color difference meter and the electronic nose can be used as a technical means for measuring and evaluating the flavor quality of brown sugar instead of sensory evaluation.

Key words: brown sugar; color difference; aroma; electronic nose; flavor quality

红糖是甘蔗工业中有价值的营养产品。它是通过将甘蔗汁脱水而不需离心生产的, 在世界各

地有许多不同的名称, 例如日本的 kokuto、南美的 panela 以及南亚和非洲的棕榈糖。这种甘蔗红糖也称为非离心糖, 具有多种生物学功能, 对人体健康具有有益的作用, 包括抗龋^[1]、抗毒^[2]、细胞保护、抗癌和抗氧化作用。红糖含有生物活性化合物, 包括具有抗动脉粥样硬化活性的酚类和聚二十二烷醇。愈来愈多的消费者选择购买及使

收稿日期: 2020-06-28

基金项目: 企业委托项目 (G201806)

作者简介: 曾欣怡, 女, 1998 年出生, 本科生, 研究方向为食品质量与安全。

通讯作者: 宋焕禄, 男, 1961 年出生, 博士, 教授, 研究方向为分子感官科学, 美拉德反应, 食品风味化学。E-mail: songhl@th.btbu.edu.cn.

用红糖。

红糖是具有独特棕色的蔗糖产品, 由于存在糖蜜而具有独特的棕色。红糖不但具有丰富的营养价值, 还具有独特的颜色风味。不同产地的红糖具有不同的品质, 产地及榨季也对红糖品质以及风味产生有决定性的影响作用。色泽及香气是决定消费者接受红糖品质中非常重要的属性。因此, 对红糖的色泽及挥发性香气品质的进一步研究变得尤为重要。评判风味物质感官品质的主要研究对象包括其香气和色泽, 色差计和电子鼻分别作为识别风味物质色泽与香气的仪器, 可以对多种物质的色泽及挥发性香气进行快速简单的测定, 从而对风味物质进行更为客观准确的分析与评定。因此, 本实验目的是通过测定红糖固体及其溶解后液体的色差^[3]以及红糖固体挥发性特征气味成分, 分析不同产地及榨季红糖的风味品质差异。此外, 本实验还将通过色差及电子鼻测定探讨色差计及电子鼻作为研究红糖风味品质技术手段的可行性。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

不同产地及榨季的红糖样品并编号; 去离子水。

1.2 仪器与设备

SC-80C 全自动色差计: 北京京仪康光光学仪器有限公司; PEN3 便携式电子鼻: 德国 AIRSENSE 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 色差测定

利用 SC-80C 色差计测定不同产地及榨季红糖的固体及溶解后的液体色差值, 即为红糖的色泽。该方法参考 CIE- $L^*a^*b^*$ 颜色空间表示方法, 从而获得 ΔL 、 Δa 、和 Δb 三个参数。其中 ΔL 表示亮度, 其值越大即亮度越高; Δa 值表示红色-绿色之间变化趋势, 其中 $+\Delta a$ 表示红色方向, $-\Delta a$ 表示绿色方向; Δb 表示黄色-蓝色之间的变化, 其中 $+\Delta b$ 表示黄色方向, $-\Delta b$ 表示蓝色方向。

打开色度仪, 预热 10 min, 设定纯水的三色值 (测红糖液体) 或白板值 (测红糖固体), 选择 $L^*a^*b^*$ 颜色模式, 并设定测定模式为透射 (测红糖液体) 或反射 (测红糖固体), 放入红糖样品,

测定 ΔL 、 Δa 、 Δb 值, 记录。分别称取 5 g 红糖样品, 先进行固体色差测定, 随后加入 10 mL 去离子水进行溶解, 待完全溶解后进行液体色差测定。

为减小实验过程中因为人为操作导致的偶然误差, 每组样品进行三次重复实验。

1.3.2 色差分析

色度反映的是颜色的色调和饱和度^[4]。人类眼睛有对于短、中和长波长光的感受器, 因此只需要三个参数便能对颜色的感觉进行描述。例如, 某种特定的颜色与另一种颜色混合进不同份量的三种原色, 其均使人们从主观感觉上看上去相同, 这三种原色的份量即为该颜色的三色刺激值, 根据国际照明学会的 CIE1931 色彩模型^[5], 每一种颜色都有其相对应的三色刺激值, 可用 X、Y 和 Z 来表示 (其中 X、Y、Z 并不完全等于短、中和长波的份量, 而是做了一些特殊数学处理)。除了 CIE1931 色彩模型外, 还有 CIE1976 $L^*a^*b^*$ 模型, L 、 a 、 b 分别表示明度、色调 (即颜色是偏红还是偏蓝) 和彩度。色差则定量反映颜色之间的差异^[6], 见图 1。

每一种颜色都可以被任意一种 Lab 标尺感知并测量, 在这种情况下, 这些标尺也可以表示出标样同试样的色差, 通常用 Δ 作为标识符。见图 2, 若 ΔL 为正, 则表示试样比标样浅, 相反, 若 ΔL 为负, 则表示试样比标样深; 若 Δa 为正, 则表示试样比标样红 (或少绿), 若 Δa 为负, 则表示试样绿 (或少红); 若 Δb 为正, 则表示试样比标样黄 (或少蓝), 若 Δb 为负, 则表示试样蓝 (或少黄) (如表 1 所示)^[7]。通常 L 、 a 、 b 的差异还可以用一个单独的色差符号 ΔE 来表达, 即为样品的总色差, 但不能体现样品色差的偏移方向, 其中 ΔE 数值越大, 代表色差越大, 反之则越小。其数值可以通过下面的公式计算得来: $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ 。

1.3.3 电子鼻测定

电子鼻是一种由具有交叉敏感特征的传感器和适当的模式识别算法组成的仪器, 可以识别单一的或混合的气体^[3]。它不仅具有较短的样品预处理时间, 并能够提供快速分析, 且操作简单并更为客观。更重要的是, 样品的测量可以在不改变样品原有特征的前提下进行, 并可以从样品中

获得全部信息。电子鼻与其它化学分析仪器的区别在于，其所获得的不是测试样品中成分的定性和定量结果，而是其挥发性成分的总体信息^[8]。它可以对不同样品的挥发性气体信息进行比较及分析，并创建数据库。电子鼻灵敏度高，可靠性

好，性能稳定。此外，可量化和可再现的信号是电子鼻的最大优势。世界上许多国家级地区已经将农产品和食品测试中的电子鼻研究作为一项关键研究主题，作为食品风味分析和质量测试的新方法。如表 2。

表 1 Lab 值的含义及对应值域

	样品与标准值的 Δ 值		意义	值域
L	$+\Delta L$ 表示样品偏亮白	$-\Delta L$ 表示样品偏暗黑	L 值表示亮度， ΔL 表示亮度差	0~100
a	$+\Delta a$ 表示样品偏红	$-\Delta a$ 表示样品偏绿	a 值表示红绿方向变化	-120~+120
b	$+\Delta b$ 表示样品偏黄	$-\Delta b$ 表示样品偏蓝	b 值表示黄蓝方向变化	-120~+120

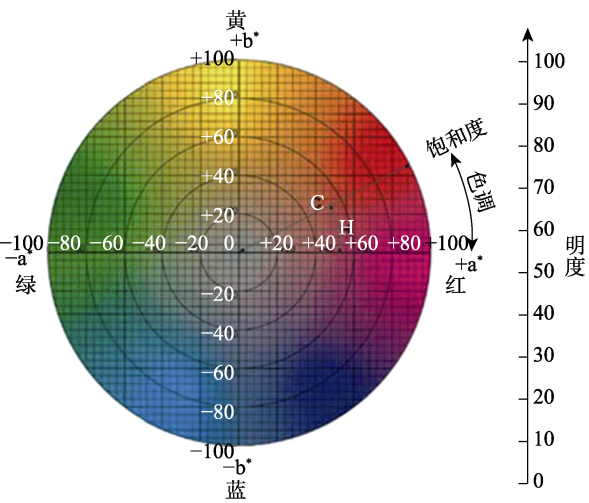


图 1 CIE Lab 色彩空间图

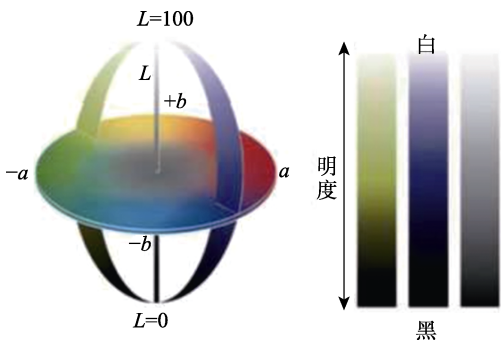


图 2 L、a、b 值用坐标

每组红糖样品分别称取 5 g，置于顶空瓶中室温密封，为样品气体能充分挥发在密闭顶空瓶中，放置 2 h 待气体达到饱和平衡状态后进行电子鼻测定。每个样本的密封时间为 2 h，目的为保证每个样本有相同的实验条件，即每个样本顶空时间相同。气体采集前，将气针置于空气中吸取洁净空气对电子鼻的气室和气道进行清洗，清洗时间为 100 s；检测时，将进气针与补气针同时插入封闭的顶空瓶内，气体采集时间为 200 s。即总实验时间为 300 s（即 100 s 气体清洗时间，200 s 气体收集时间）。

由于实验过程中可能因人为操作而导致的偶然误差问题，为保证样本的准确性与可靠性，本实验采取的措施是对同一个样本的不同状态进行 10 次重复实验采集，降低偶然误差的风险，每次实验后将采集好的数据保存在计算机内，为之后的数据分析做准备。

本实验利用 PEN3 便携式电子鼻测定不同产地及榨季的红糖固体及其以不同比例与纯净水混合溶解后液体的挥发性香气成分，即为红糖的香气。

表 2 PEN3 传感器名称及其主要性能描述

序号	传感器名称	主要性能	探测范围
S1	W1C	对芳香化合物敏感	甲苯, 10 mg/kg
S2	W5S	灵敏度高, 对氮氧化物反应灵敏, 尤其是阴性氮氧化物	NO ₂ , 1 mg/kg
S3	W3C	用作芳香化合物的传感器, 主要检测氨水	苯, 10 mg/kg
S4	W6S	主要对氢气敏感	H ₂ , 100 μg/kg
S5	W5C	烯烃, 芳香化合物, 极性较小的化合物	丙烷, 1 mg/kg
S6	W1S	对环境中的甲烷敏感, 范围广泛, 类似于 S8	CH ₃ , 100 mg/kg
S7	W1W	主要对硫化物敏感, 对很多的萜烯类和有机硫化物也敏感	H ₂ S, 1 mg/kg
S8	W2S	主要对乙醇敏感, 也可以用于检测羰基, 检测范围广	CO, 100 mg/kg
S9	W2W	对芳香化合物和有机硫化物敏感	H ₂ S, 1 mg/kg
S10	W3S	对甲烷敏感, 主要用于烷烃高浓度检测	CH ₃ , 10CH ₃ , 100 mg/kg

2 结果与分析

2.1 色差分析

2.1.1 不同产地及榨季红糖固体色差对比

通过对比分析不同产地相同榨季及相同产地不同榨季红糖固体样品的 ΔL , Δa , Δb 值并计算其色差值 ΔE (每组样品进行 3 次平行测定), 可以得出以下结论: (1) 不同产地相同榨季红糖固体颜色具有明显差异, 整体 ΔL 值较大, 明度较高; Δa 值为+, 偏向于红色方向; Δb 值为+, 偏向于黄色方向; ΔE 值较大, 色差明显; (2) 相同产地不同榨季红糖固体颜色具有部分差异但并无明显规律, 整体 Δa 值无显著变化。实验数据如下表 4 所示 (样品编号对应产地及榨季参照表见表 3)。

2.1.2 不同产地及榨季红糖液体色差对比

通过对比分析不同产地相同榨季及相同产地不同榨季红糖以 10 mL 去离子水溶解后液体样品的 ΔL , Δa , Δb 值并计算其色差值 ΔE , 可以得出以下结论: (1) 不同产地相同榨季红糖液体颜色具有显著差异, 不同产地之间差异较大, 且无明显规律。整体 ΔL 值较大, 明度较高; Δa 值为+, 偏向于红色方向; Δb 值为+, 偏向于黄色方向; ΔE 值较大, 色差明显; (2) 相同产地不同榨季红糖

液体颜色具有部分差异但并无明显规律。实验数据如下表 5 所示 (样品编号对应产地及榨季参照表见表 3)。

2.1.3 相同产地相同榨季红糖固体与液体色差对比

通过对比分析相同产地及榨季红糖固体及以 10 mL 去离子水溶解后液体样品的 ΔL , Δa , Δb 值并计算其色差值 ΔE , 可以得出以下结论: 相同产地及榨季红糖固体及液体在颜色量化指标上有显著差异, 固体明度 ΔL 值及黄度 Δb 值较小, 多数固体红度 Δa 小于液体, 少数固体红度 Δa 值大于液体, 整体固体色差 ΔE 值远小于液体。

2.2 电子鼻分析

本实验采用的是结合 WinMuster 软件对数据进行分析的方法。通过对结果进行多种分析表明: 能够较好区分不同产地的红糖样品的分析方法是主成分分析 (PCA)、线性判别分析 (LDA) 以及负荷加载分析 (Loading)。

2.2.1 电子鼻对红糖样品挥发物响应曲线

图 3~5 分别为不同产地红糖固体样品的电子鼻传感器信号响应曲线。其中每条曲线对应一个传感器, 曲线上的每个点表明红糖中挥发性气体进入传感器时, 传感器的相对电阻率 (G/G_0 或 G_0/G , 其中 G 为被测气体响应值; G_0 为空气响

表 3 红糖样品色差编号、电子鼻编号与产地、榨季对应表

样品名称	色差编号	电子鼻编号	产地	榨季/年	样品名称	色差编号	电子鼻编号	产地	榨季/年
红糖	01	01	广东 1	2017—2018	红糖	18	18	义乌 1-2	2018—2019
	02	02	广东 3	2017—2018		19	19	粤北二线 12 月 27 日乙班	2018—2019
	03	03	云南 1	2017—2018		20	20	粤北二线 1 月 17 日甲班	2018—2019
	04	04	云南 2	2017—2018		21	21	粤北二线 1 月 17 日乙班	2018—2019
	05	05	云南 3	2017—2018		22	22	粤北二线 1 月 27 日甲班	2018—2019
	06	06	云南 4	2017—2018		23	23	粤北二线 1 月 27 日乙班	2018—2019
	07	07	广西 1	2017—2018		24	24	粤北二线 2 月 15 日甲班	2018—2019
	08	08	广西 2	2017—2018		25	25	粤北二线 2 月 15 日乙班	2018—2019
	09	09	广西 3	2017—2018		26	26	粤北二线 2 月 26 日甲班	2018—2019
	10	10	广西 4	2017—2018		27	27	粤北二线 2 月 26 日乙班	2018—2019
	11	11	广西 1-1	2018—2019		28	28	粤北二线 3 月 7 日甲班	2018—2019
	12	12	广西 2-1	2018—2019		29	29	粤北二线 3 月 7 日乙班	2018—2019
	13	13	广西 4-1	2018—2019		30	30	粤北二线 3 月 17 日甲班	2018—2019
	14	14	海南 1	2017—2018		31	31	粤北二线 3 月 17 日乙班	2018—2019
	15	15	义乌 1	2017—2018		32	32	广西 5-1 (加蜜)	2018—2019
	16	16	义乌 4	2017—2018		33	33	广西 5-2 (不加蜜)	2018—2019
	17	17	义乌 1-1	2018—2019					

表 4 不同产地及榨季红糖固体 Lab 色差值数据表

样品编号	固体				平均值±误差限			
	ΔL	Δa	Δb	$\Delta E_{\text{固}}$	ΔL	Δa	Δb	$\Delta E_{\text{固}}$
1	39.26	12.17	20.96	46.14	39.387±2.76	11.827±1.05	20.613±0.58	46.010±2.050
	40.83	11.13	20.38	46.97				
	38.07	12.18	20.50	44.92				
2	46.53	12.94	27.47	55.56	45.110±3.89	13.893±1.97	26.853±1.11	54.325±3.074
	46.16	13.83	26.36	54.93				
	42.64	14.91	26.73	52.49				
3	55.90	12.53	27.68	63.62	55.793±0.23	13.330±1.29	27.370±0.51	63.562±0.116
	55.81	13.64	27.17	63.55				
	55.67	13.82	27.26	63.51				
4	52.75	15.37	29.82	62.51	52.017±1.27	15.313±0.23	29.763±0.65	61.857±1.001
	51.48	15.17	30.06	61.51				
	51.82	15.40	29.41	61.54				
5	46.62	16.14	25.09	55.35	46.617±0.01	15.970±0.44	26.000±1.94	55.720±0.773
	46.62	16.07	25.88	55.69				
	46.61	15.70	27.03	56.12				
6	47.67	15.67	26.28	56.65	47.633±0.41	15.827±0.31	25.797±0.97	56.436±0.396
	47.41	15.83	25.80	56.25				
	47.82	15.98	25.31	56.42				
7	53.20	13.26	27.89	61.51	52.490±1.10	13.440±0.82	27.973±0.79	60.981±1.043
	52.10	13.94	28.41	60.96				
	52.17	13.12	27.62	60.47				
8	53.06	13.93	24.22	59.97	51.790±1.92	13.860±0.85	24.437±0.45	58.923±1.601
	51.14	14.25	24.42	58.44				
	51.17	13.40	24.67	58.37				
9	43.75	15.29	23.93	52.16	44.000±0.45	15.480±0.93	23.577±0.82	52.267±0.234
	44.20	16.04	23.11	52.39				
	44.05	15.11	23.69	52.25				
10	26.10	12.29	8.49	30.07	26.127±0.07	11.553±3.81	7.777±2.44	29.670±0.992
	26.11	13.09	6.20	29.86				
	26.17	9.28	8.64	29.08				
11	51.33	14.90	31.58	62.08	51.393±0.85	14.800±0.32	29.687±3.43	61.183±1.389
	51.85	14.59	28.15	60.78				
	51.00	14.91	29.33	60.69				
12	47.08	13.60	24.99	55.01	47.120±0.74	13.077±1.28	24.883±0.34	54.871±0.714
	47.51	13.31	24.66	55.16				
	46.77	12.32	25.00	54.45				
13	35.86	13.96	17.01	42.07	35.860±1.22	14.410±0.93	17.637±1.03	42.484±1.275
	35.25	14.38	17.86	42.05				
	36.47	14.89	18.04	43.33				
14	42.87	8.54	20.53	48.29	39.913±6.50	8.720±1.44	19.057±3.47	45.085±7.314
	36.37	8.09	17.06	40.98				
	40.50	9.53	19.58	45.98				
15	55.04	7.75	25.79	61.28	55.200±1.46	8.237±1.13	26.057±1.54	61.596±2.070
	56.01	8.88	26.96	62.79				
	54.55	8.08	25.42	60.72				
16	53.73	9.82	27.01	60.93	53.820±0.31	9.663±0.32	26.120±1.39	60.602±0.599
	54.02	9.50	25.62	60.54				
	53.71	9.67	25.73	60.34				
17	56.25	13.10	31.28	65.68	57.487±2.24	13.147±0.54	30.897±0.74	66.578±1.701
	58.49	12.90	30.87	67.38				

续表 4

样品编号	固体				平均值±误差限			
	ΔL	Δa	Δb	$\Delta E_{\text{固}}$	ΔL	Δa	Δb	$\Delta E_{\text{固}}$
18	57.72	13.44	30.54	66.67	32.803±3.84	11.377±0.64	11.813±1.18	36.684±3.733
	31.53	11.70	11.42	35.52				
	31.52	11.37	11.42	35.40				
	35.36	11.06	12.60	39.13				
19	35.80	14.47	25.21	46.12	35.680±0.19	13.877±1.11	25.727±0.79	46.128±0.097
	35.61	13.80	25.97	46.18				
	35.63	13.36	26.00	46.09				
	42.58	10.26	27.20	51.56				
20	43.49	10.64	27.25	52.41	43.013±0.91	10.337±0.53	27.447±0.69	52.062±0.856
	42.97	10.11	27.89	52.22				
	42.26	9.70	23.75	49.44				
	43.79	9.01	27.15	52.31				
21	42.08	9.26	24.85	49.74	42.710±1.71	9.323±0.69	25.250±3.40	50.494±2.868
	41.62	10.80	25.65	50.07				
	41.66	10.79	27.07	50.84				
	41.34	10.79	26.69	50.38				
22	43.79	9.17	26.41	51.95	44.060±0.41	9.343±0.92	26.373±1.07	52.196±0.720
	44.19	8.97	25.82	51.96				
	44.20	9.89	26.89	52.67				
	40.73	12.63	22.96	48.43				
23	41.72	12.71	24.75	50.15	41.387±0.99	12.873±0.65	24.377±2.46	49.732±2.187
	41.71	13.28	25.42	50.62				
	43.36	12.29	25.59	51.83				
	43.78	12.59	25.09	52.01				
24	42.79	11.61	24.61	50.71	43.310±0.99	12.163±0.98	25.097±0.98	51.514±1.298
	45.55	12.15	26.40	54.03				
	46.26	12.00	25.64	54.24				
	44.49	12.92	26.01	53.13				
25	44.08	11.97	25.03	52.09	45.433±1.77	12.357±0.92	26.017±0.76	53.799±1.105
	43.65	12.17	26.15	52.32				
	43.71	13.36	26.24	52.70				
	45.69	12.29	28.20	55.08				
26	46.11	13.11	28.75	55.90	43.813±0.43	12.500±1.39	25.807±1.21	52.369±0.618
	45.73	12.75	27.75	54.99				
	41.34	12.47	26.75	50.79				
	41.40	12.80	27.25	51.19				
27	41.40	12.49	25.82	50.37	41.380±0.06	12.587±0.33	26.607±1.43	50.783±0.824
	39.44	12.00	25.63	48.54				
	40.69	12.44	26.05	49.89				
	38.93	13.00	23.42	47.26				
28	39.18	13.29	23.82	47.74	39.687±1.76	12.480±1.00	25.033±2.63	48.563±2.635
	39.32	13.38	25.99	49.00				
	39.84	13.30	24.76	48.76				
	39.47	13.23	25.66	48.76				
29	21.82	1.11	1.51	21.90	39.447±0.66	13.323±0.09	24.857±2.17	48.497±1.256
	19.81	0.10	2.28	19.94				
	20.84	0.82	3.08	21.08				
	30.63	10.94	9.77	33.96				
30	31.26	10.75	9.23	34.32	20.823±2.01	0.677±1.01	2.290±1.57	20.975±1.959
	31.86	9.54	11.93	35.33				
31	30.63	10.94	9.77	33.96	31.250±1.23	10.410±1.40	10.310±2.70	34.538±1.372
	31.26	10.75	9.23	34.32				
	31.86	9.54	11.93	35.33				

表 5 不同产地及榨季红糖液体 Lab 色差值数据表

样品编号	液体				平均值±误差限			
	ΔL	Δa	Δb	$\Delta E_{液}$	ΔL	Δa	Δb	$\Delta E_{液}$
1	41.65	20.30	60.27	76.02	41.153±1.83	19.010±2.03	59.640±3.57	74.931±2.533
	41.82	18.46	57.54	73.49				
	39.99	18.27	61.11	75.28				
2	41.92	23.26	70.10	84.93	41.830±0.75	23.313±0.18	69.530±9.60	84.426±0.997
	42.16	23.43	69.29	84.43				
	41.41	23.25	69.20	83.93				
3	49.50	19.06	60.50	80.46	49.387±0.46	19.047±0.18	64.097±6.58	83.146±5.068
	49.10	19.13	64.71	83.45				
	49.56	18.95	67.08	85.53				
4	58.61	16.38	64.02	88.33	58.873±0.43	16.090±0.44	63.857±2.11	88.335±1.475
	58.97	15.94	64.83	89.08				
	59.04	15.95	62.72	87.60				
5	57.02	17.15	67.12	89.73	57.597±1.06	16.927±0.75	65.120±4.72	88.582±2.641
	57.69	17.19	65.47	88.94				
	58.08	16.44	62.77	87.08				
6	46.18	20.58	62.40	80.31	46.180±0.50	20.363±0.34	62.417±6.99	80.269±0.972
	46.43	20.24	62.87	80.73				
	45.93	20.27	61.98	79.76				
7	35.46	15.84	55.88	68.05	35.367±0.26	16.273±0.69	55.697±0.49	67.955±0.496
	35.44	16.53	55.82	68.16				
	35.20	16.45	55.39	67.66				
8	54.39	14.90	56.52	79.84	54.717±0.59	14.623±0.53	57.193±1.19	80.492±1.150
	54.78	14.60	57.35	80.64				
	54.98	14.37	57.71	80.99				
9	58.78	16.70	65.13	89.31	58.540±0.54	16.917±0.37	64.263±1.61	88.561±1.455
	58.24	17.07	63.52	87.85				
	58.60	16.98	64.14	88.52				
10	45.72	26.94	77.60	94.01	45.883±0.53	27.443±1.16	71.470±20.40	89.301±7.818
	45.70	28.10	67.46	86.19				
	46.23	27.29	69.35	87.70				
11	56.28	12.83	57.20	81.26	56.003±0.48	12.847±0.13	58.543±7.85	82.033±1.212
	55.93	12.79	59.25	82.48				
	55.80	12.92	59.18	82.36				
12	35.93	13.68	51.40	64.19	36.810±1.70	14.137±0.83	51.877±1.75	65.163±2.404
	37.63	14.51	52.99	66.59				
	36.87	14.22	51.24	64.71				
13	43.94	22.92	77.56	92.04	44.523±0.88	23.040±1.56	67.863±45.22	84.485±11.401
	44.82	23.88	62.81	80.77				
	44.81	22.32	63.22	80.64				
14	15.96	15.00	32.34	39.06	15.817±0.43	15.593±1.78	32.090±0.75	39.038±0.063
	15.53	16.78	31.59	39.00				
	15.96	15.00	32.34	39.06				
15	52.05	5.04	40.67	66.25	51.763±1.06	5.223±0.63	40.890±0.48	66.170±1.064
	52.15	5.63	41.15	66.67				
	51.09	5.00	40.85	65.60				
16	52.62	10.13	48.17	72.05	52.807±0.36	9.743±0.77	47.877±0.54	71.943±0.185
	52.82	9.36	47.83	71.87				
	52.98	9.74	47.63	71.91				
17	53.94	8.44	48.17	72.81	52.933±1.82	8.430±0.12	47.937±7.27	71.910±1.856
	52.74	8.49	48.23	71.97				

续表 5

样品编号	液体				平均值±误差限			
	ΔL	Δa	Δb	$\Delta E_{液}$	ΔL	Δa	Δb	$\Delta E_{液}$
18	52.12	8.37	47.41	70.95	51.543±1.95	6.740±0.77	41.070±0.49	66.253±1.507
	52.84	6.63	40.96	67.18				
	50.90	7.18	40.88	65.68				
19	50.89	6.41	41.37	65.90	48.050±3.84	21.060±1.57	68.427±16.79	86.236±2.661
	49.55	21.15	68.86	87.43				
	45.71	21.80	67.98	84.77				
20	48.89	20.23	68.44	86.51	52.497±1.92	11.997±0.71	52.237±1.38	75.030±0.808
	51.99	12.18	52.07	74.58				
	53.71	11.55	51.63	75.39				
21	51.79	12.26	53.01	75.12	53.137±0.31	12.403±0.84	52.357±0.70	75.623±0.538
	53.28	12.05	51.91	75.36				
	53.16	12.89	52.61	75.89				
22	52.97	12.27	52.55	75.62	52.097±1.26	14.280±1.08	55.693±2.64	77.588±1.431
	52.81	14.85	55.90	78.32				
	51.93	13.77	55.93	77.55				
23	51.55	14.22	55.25	76.89	52.137±2.67	12.773±1.23	53.277±0.76	75.638±1.758
	50.42	13.56	53.29	74.61				
	52.90	12.43	53.65	76.36				
24	53.09	12.33	52.89	75.95	48.117±3.40	16.727±0.70	58.823±8.58	77.831±1.129
	48.79	16.50	58.13	77.67				
	49.48	16.49	58.64	78.48				
25	46.08	17.19	59.70	77.35	49.147±0.24	15.593±0.87	53.113±3.02	74.033±1.934
	49.30	15.91	51.12	72.78				
	49.08	15.04	54.14	74.61				
26	49.06	15.83	54.08	74.71	54.950±3.38	13.087±1.08	52.270±1.89	76.974±1.833
	52.82	13.77	52.83	75.96				
	55.83	12.69	51.73	77.16				
27	56.20	12.80	52.25	77.80	50.933±0.03	13.677±0.17	50.010±1.42	72.681±0.940
	50.92	13.60	50.94	73.30				
	50.93	13.77	49.52	72.36				
28	50.95	13.66	49.57	72.39	51.500±0.68	15.503±0.28	57.983±2.89	79.089±0.548
	51.27	15.66	58.16	79.10				
	51.28	15.38	58.58	79.36				
29	51.95	15.47	57.21	78.81	47.297±0.77	16.540±0.69	53.360±4.12	73.211±2.507
	46.86	16.75	55.69	74.69				
	47.40	16.09	52.82	72.77				
30	47.63	16.78	51.57	72.18	47.203±0.50	19.360±0.83	60.740±1.73	79.328±1.082
	47.03	19.79	61.27	79.73				
	47.53	19.33	59.61	78.65				
31	47.05	18.96	61.34	79.60	48.473±0.48	21.023±0.57	64.067±28.83	83.044±0.115
	48.58	20.96	63.95	83.00				
	48.66	20.77	64.10	83.11				
32	48.18	21.34	64.15	83.02	39.380±3.10	27.073±1.01	62.550±31.87	78.727±1.726
	40.20	26.67	62.99	79.34				
	37.42	27.68	62.11	77.62				
33	40.52	26.87	62.55	79.22	82.873±7.58	-0.177±4.67	31.873±17.52	89.155±0.688
	83.42	-0.42	31.12	89.04				
	78.81	2.28	41.01	88.87				
	86.39	-2.39	23.49	89.56				

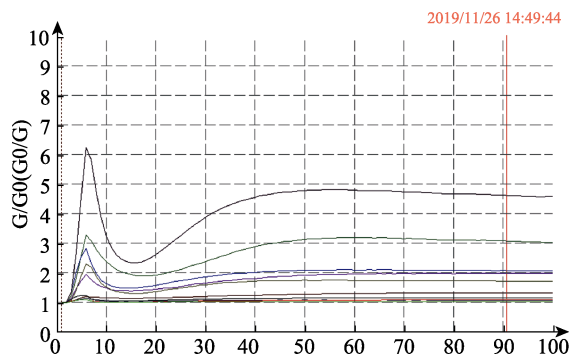


图 3 广东产地红糖样品挥发物响应曲线

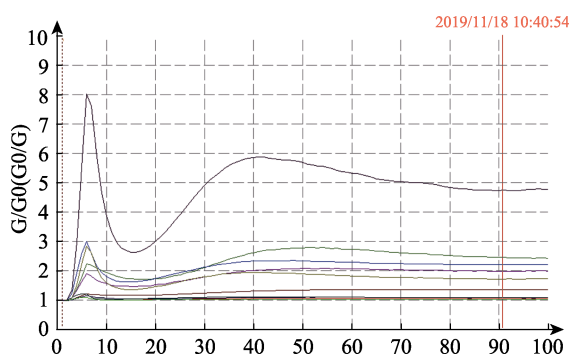


图 4 云南产地红糖样品挥发物响应曲线

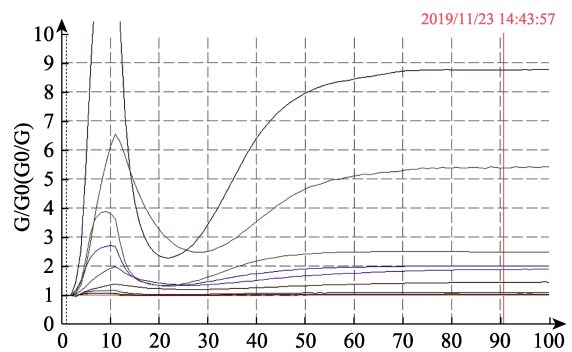


图 5 广西产地红糖样品挥发物响应曲线

应值)^[9]随时间变化的情况。通常,响应气体浓度越大, G/G_0 值则越偏离 1, 而若气体浓度低于检测限, G/G_0 值将会接近甚至等于 1^[10]。在进样初期 (0~10 s), 各传感器未完全识别红糖样品的挥发性气体成分, 因此相对电阻率较低, 然而随着挥发性气体成分在传感器表面不断集聚, 相对电阻率逐渐增加而后趋于平缓, 在 90 s 以后达到相对稳定的状态, 因此, 对于红糖样品的后续数据分析将以 90~100 s 作为参考域。从图中还可以观察到电子鼻响应值的变化趋势表现出一定的规律, 随着时间的增加, 三组样品的各传感器响应值发生变化, 且各传感器的响应值达到稳态的时

间略有不同, 各传感器的变化趋势也不同。

2.2.2 主成分分析 (PCA)

主成分分析 (PCA) 是指对所提取传感器的多指标信息进行数据转换以及降维, 从而对降维后的特征向量进行线性分类^[11], 并在分析图上展现最重要的 2 个综合指标, 形成二维图。不同产地红糖样品的 PCA 分析结果见图 6 和图 7。

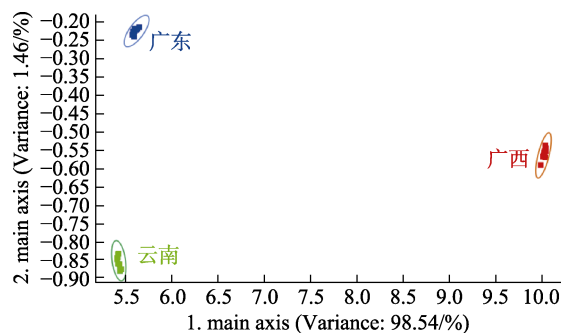


图 6 三种产地红糖样品 PCA 分析

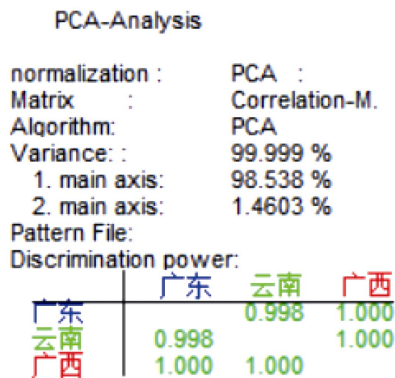


图 7 PCA 区分度分析

通过图 6 和图 7 可得, 主成分 1(PC1)的方差贡献率为 98.538%, 而主成分 2(PC2)方差贡献率为 1.460%, 其累计贡献率达到 99.999%, 这一数据表明这 2 个主成分包含原始数据的绝大部分信息, 因此其能够反映红糖样品挥发性气体成分的整体信息。从图表中还可看出, 不同产地的红糖样品分别位于不同区域且界线明显, 这一现象表明不同产地的红糖样本之间的挥发性气体成分有差异, 而电子鼻作为一种新型分析手段可以有效地识别这种差异。

2.2.3 线性判别分析 (LDA)

线性判别分析 (LDA) 是指将高维模式的样本投影到最佳的鉴别矢量空间, 从而达到抽取分

类信息以及压缩特征空间维数的效果,在投影结束后确保模式样本于新的子空间有最大的类间距离与最小的类内距离^[12]。总贡献率超过 70%~85% 的方法即可使用 LDA 分析法进行分析^[13]。本实验采用 LDA 法分析三种产地红糖样品,其电子鼻响应值的结果见图 8 及图 9。

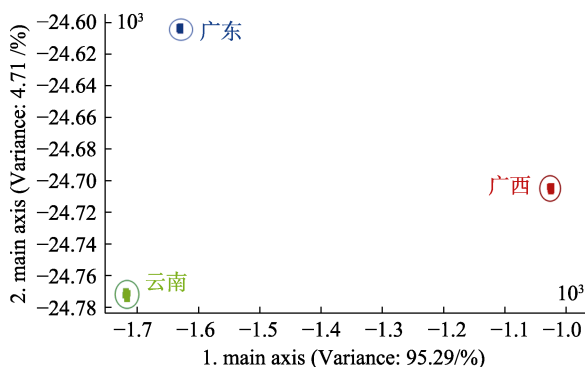


图 8 LDA 分析图

LDA-Analysis

normalization :	LDA :
Matrix :	Correlation-M.
Algorithm:	LDA
Variance: :	99.994 %
1. main axis:	95.285 %
2. main axis:	4.7086 %
Pattern File:	

图 9 LDA 分析图区分度分析

由 LDA 分析图可得:第一、第二主成分总的区分贡献率达 99.994%,第一主成分区分贡献率为 95.285%。因此,在第一主成分和第二主成分上,三个不同产地的红糖样品都可以完全区分。电子鼻对所提供红糖样品具有较好的区分性。

2.2.4 负荷加载分析 (Loading)

负荷加载分析 (LA) 是指主成分与其相对原始指标变量之间的相关系数,通常表示因子和各个变量之间的密切程度^[14]。而不同的传感器在 LA 图中的位置则能够表明传感器对样品挥发性气味的贡献率大小,即离坐标原点越远,主成分对此变量的代表性就越大,离坐标原点越远,代表性则越小^[15]。对不同产地红糖样品挥发性成分的负荷加载分析结果见图 10 及图 11。

通过图 10 及图 11 可得,第一主成分的贡献率为 98.538%,而第二主成分贡献率为 1.460%,其总贡献率为 99.999%;其中 W1W、W5S、W2W

传感器对第一主成分贡献率相对其他传感器较大。而 W5S 传感器对第二主成分贡献率为所有传感器最大, W3S 和 W6S 传感器对第二主成分也有较大的贡献率。由表 2 可得, W1W 传感器通常对无机硫化物反应灵敏, W5W 传感器则对氮氧化物较为敏感,而 W2W 传感器对有机硫化物反应敏感,这表明这三种红糖样品的第一主成分由无机硫化物、氮氧化物以及有机硫化物组成,第一主成分所代表的气体大类即为红糖的特征气味成分。Asikin 等^[16]的文献中提到其使用固相微萃取 (SPME) 技术提取甘蔗红糖的风味成分,并使用气相色谱-火焰电离检测/质谱 (GC-FID/MS) 分析在甘蔗红糖中发现明显的硫化物含量,即二甲基硫醚。而 Asikin 等^[17]通过带有顶空 (HS) 萃取和火焰电离检测/质谱 (FID/MS) 的气相色谱 (GC) 系统还发现红糖中通常含有吡嗪类物质。Asikin 等^[18]则通过顶空取样法 (HS) 并用 GC-FID/MS 进行分析,鉴别出吡嗪类化合物主要由 2,6-二甲基吡嗪组成。

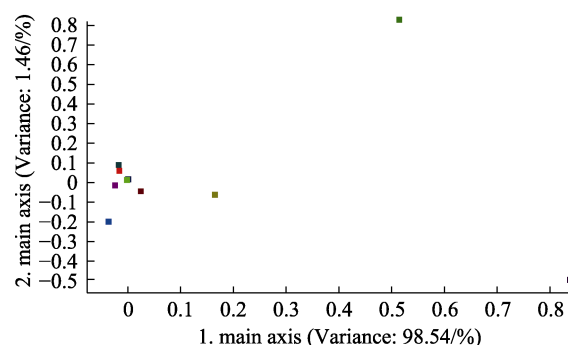


图 10 Loading 分析图

Loadings Analysis

normalization :	Loading:
Matrix :	Correlation-M.
Algorithm:	Loadings
Variance: :	99.999 %
1. main axis:	98.538 %
2. main axis:	1.4603 %
Pattern File:	

W1C
W5S
W3C
W6S
W5C
W1S
W1W
W2S
W2W
W3S

图 11 传感器贡献率

3 结论

通过对不同产地及榨季红糖固体及液体的色差测定以及对不同产地红糖固体样品的电子鼻测定与分析,可以得出不同产地及榨季红糖样品的色泽具有明显差异,且不同产地的红糖样品挥发性成分也有差异;电子鼻可以有效识别判定不同产地的红糖并测定其特征气体成分,即硫化物及氮氧化物;色差计和电子鼻皆可以作为代替感官评价对红糖风味品质进行测定及评价的技术手段。待相关技术进一步完善后可在政府监管执法、生产企业内部品控等方面发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] 何洁. 红糖及其产品开发[J]. 轻工科技, 2013, 29(11): 15-16+50.
- [2] 黄苏婷. 红糖香气成分鉴别及其溯源初探[D]. 广西大学, 2018.
- [3] LUO D H, SUN Y, ZHUANG J J, et al. Classification of hundred-grass-oil samples using e-nose[J]. Journal of Computational Information Systems, 2013, 9(7): 2659-2666.
- [4] 彭崇, 王凤林, 秦昌鲜, 等. 甘蔗品种对手工红糖品质的影响[J]. 安徽农业科学, 2019, 47(11): 163-165.
- [5] ASIKIN Y, KAMIYA A, MIZU M, et al. Changes in the physicochemical characteristics, including flavour components and Maillard reaction products, of non-centrifugal cane brown sugar during storage[J]. Food chemistry, 2014, 149: 170-177.
- [6] 王美, 傅玉颖, 李欣, 等. 水溶性姜黄色素分散体系的稳定性研究[J]. 中国食品学报, 2018, 18(11): 34-43.
- [7] 冯一丹. 马铃薯-小麦混合粉的加工特性及其生鲜面的品质研究[D]. 长春大学, 2018.
- [8] 张昱. 采用电子鼻和 GC-MS 技术研究慕萨莱思葡萄酒中呈香物质的变化[D]. 塔里木大学, 2017.
- [9] 赵策, 马飒飒, 张磊, 等. 基于电子鼻技术的皇冠梨腐败等级分类研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(3): 246-250+258.
- [10] 曹有芳, 徐俊南, 刘丹, 等. 苹果酒品质检测中电子鼻和电子舌检测参数的优化[J]. 中国酿造, 2020, 39(1): 108-113.
- [11] 张晓婷. 基于电子鼻/舌的啤酒检测研究[D]. 东北电力大学, 2016.
- [12] 桑子涵. 便携性茶叶香气检测电子鼻关键技术研究[D]. 浙江大学, 2017.
- [13] 伍世元, 骆德汉, 邓炳荣, 等. 不同产地和采收期的中药材电子鼻鉴别研究[J]. 传感技术学报, 2011, 24(1): 10-13.
- [14] 孙宗保. 镇江香醋挥发性成分分析及醋龄的识别研究[D]. 江苏大学, 2014.
- [15] CHEN Q, SONG J, BI J, et al. Characterization of volatile profile from ten different varieties of Chinese jujubes by HS-SPME/GC-MS coupled with E-nose[J]. Food research international, 2018, 105: 605-615.
- [16] ASIKIN Y, KAMIYA A. Changes in the physicochemical characteristics, including flavour components and Maillard reaction products, of non-centrifugal cane brown sugar during storage[J]. Food Chemistry, 2014, 149: 170-177.
- [17] ASIKIN Y, WADA K, et al. Compositions, taste characteristics, volatile profiles, and antioxidant activities of sweet sorghum (*Sorghum bicolor* L.) and sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) syrups[J]. Food Measure, 2018, 12: 884-891.
- [18] ASIKIN Y, TAKAHARA W, et al. Compositional and electronic discrimination analyses of taste and aroma profiles of non-centrifugal cane brown sugars[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(6): 1844-1856.

备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lspkj.ijournal.cn/ch/index.aspx>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。

(组稿: 尤梦晨)