

# 基于电子舌技术对不同年份的化橘红的识别

熊萧萧, 王鲁峰, 徐晓云, 潘思轶, 王可兴\*

(华中农业大学 食品科技学院, 湖北 武汉 430070)

**摘要:** 不同年份的化橘红功效和价格均存在差异, 为了快速识别未知橘红样品的年份, 采用电子舌对 2001~2010 年的 10 个样品和一个盲样进行了分析. 对原始数据采用主成分分析和判别因子分析. 结果表明: 主成分分析可以将不同年份的样品进行有效的区分, 判别因子分析可以更好地区分不同年份的样品, 并能进行盲样识别. 在模式识别中, 判别因子分析法的识别结果均优于主成分分析法, 前者 2 个判别因子的累计方差贡献量达到了 99.929%. 电子舌可以较好地地区分不同年份的化橘红, 改进后有望应用于化橘红的快速检测.

**关键词:** 电子舌; 化橘红; 年份; 识别

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-5132 (2012) 03-0021-04

化橘红, 学名化州橘红, 是中国特有的一种药物资源, 也是广东省化州市的特色药材, 由化州柚干燥外层果皮经过加工而成, 其有效成分包括黄酮类化合物、挥发油、香豆素类化合物和多糖等. 橘红最早记载于《本草纲目》, 后被载入《中国药典》(最早于 1963 年版). 化橘红的药用功效主要为止咳化痰, 解酒宽中, 其药效受国内外医学界的一致公认.

现代药理研究实验表明, 饮用化州橘红具有明显的纠正脂质代谢紊乱, 降低血胆固醇、甘油三酯和 脂蛋白, 软化血管, 改善微循环, 抗动脉粥样硬化, 抑制血小板聚集和降低血液黏度等功效, 有利于人体血液循环, 加速脂质残余颗粒(废物)的清除和排泄. 化州橘红总黄酮对慢性酒精性肝损伤具有明显的保护作用. 可明显改善酒精性肝损伤模型大鼠的健康情况, 降低死亡率, 抑制肝肿胀; 总黄酮具有明显抗氧化的作用; 明显降低酒精性肝损伤大鼠肝细胞的凋亡率, 说明药物可能具有通过抑制模型动物肝细胞凋亡而起到对抗肝损伤的治疗作用; 总黄酮可减少模型动物的细胞因子含量, 使肝脏炎症明显减轻, 肝功能恢复, 同时逆

转肝脏病理改变.

不同年份的化橘红其有效成分的含量及组成比例不同, 功效也不相同. 其愈陈愈良的理念, 使得年份久远的产品价格较高, 因此快速有效地识别不同年份的产品有着重要的现实意义.

电子舌作为近 10 年内兴起的一种检测味觉品质的新技术, 能够获取液体样品的电学信号<sup>[1]</sup>. 目前伏安法电子舌开发和应用最为成熟. 伏安法电子舌由一组贵金属的工作电极阵列(铂、金、钽、钼、铈和铱)组成, 取代了传统方法中的单一电极. 国内外已经有部分工作者使用电子舌分析不同的橙汁饮料、白酒、牛奶、普洱茶等, 取得了较好的效果<sup>[2-5]</sup>.

笔者以 2001~2010 年 10 个年份的化橘红样品为分析对象, 采用电子舌对其进行年份识别, 以期为橘红的生产和鉴别提供一定的参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

化橘红整果购于化州李家园橘红制品有限公司; 去离子水; 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 谷氨酸钠溶液, 0.1

收稿日期: 2012-04-09.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://3xb.nbu.edu.cn>

基金项目: 国家现代农业产业技术体系建设专项基金(CARS-27-05B).

第一作者: 熊萧萧(1987-), 女, 湖北襄阳人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 柑橘加工. E-mail: xiongxx@webmail.hzau.edu.cn

\*通讯作者: 王可兴(1963-), 男, 湖北武汉人, 工程师, 主要研究方向: 柑橘产业体系采后加工. E-mail: wangkx@mail.hzau.edu.cn

mol·L<sup>-1</sup> 氯化钠溶液, 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸溶液, 以上均为 Alpha MOS 标准溶液.

## 1.2 仪器与设备

UV-1700 扫描型紫外分光光度计(日本岛津公司); ASTREE II 电子舌(配有 Metrohm 16 杯位自动进样器, 包含 7 个对不同味觉呈味物质具有化学选择性区域效应的传感器阵列(ZZ, JE, CA, BB, DA, BA, AB)和一个(Ag/AgCl)参比电极(法国 ALPHA-MOS 公司)).

## 1.3 方法

### 1.3.1 样品制备

将 2001~2010 年 10 个年份的化橘红样品先粉碎过 40 目筛得粉末样品, 分别取样品粉末 0.5 g, 用 100 mL 开水冲泡, 过滤、离心得澄清滤液, 取滤液 80 mL 冷却至室温备用.

### 1.3.2 电子舌条件

试验采用 AstreeII 电子舌检测装置, 在室温 20~25 °C 下进行测量. 测定前分别经过活化、校准、诊断过程, 确保传感器处于稳定可靠状态. 试验中每个样品采集时间设置为 120 s, 每秒采集 1 组数据, 每测量一次进行一次传感器清洗, 每个样品重复测试 6 次. 仪器自带软件取最后 20 s 测定值的平均值作为稳定的输出值<sup>[6,7]</sup>.

### 1.3.3 紫外扫描条件

波长范围 400~800 nm, 扫描速度 Fast, 狭缝 2 nm, 模式为透光率.

## 1.4 主成分分析与判别因子分析

将得到的电子舌原始数据进行统计学分析<sup>[6,7]</sup>, 包括主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)和判别因子分析(Discriminant Factor Analysis, DFA). PCA 分析中样品分组与否不影响投影结果, 在 DFA 分析中将每个年份的样品分为一组, 依次标记为 2001, 2002, ..., 2010.

## 2 结果与分析

### 2.1 透光率分析

不同的化橘红冲泡后溶液色泽存在一定差异, 肉眼可以进行简单区分但无法准确识别, 其颜色范围基本覆盖从红到橙的区间, 对应的光线波长在 600~800 nm 之间. 为了辅助考察样品的差异, 我们对样品进行 400~800 nm 透光率扫描, 结果见

图 1.

从图 1 可以看出, 2001~2010 年这 10 个不同年份的化橘红样品在 400~800 nm 扫描范围内随着波长的增加, 其透光率均呈上升趋势, 且各样品的分布并未体现与年份相关的规律性. 此外, 样品间交叉较多, 2005 年与 2010 年基本重合, 难以区分; 2006 年与 2009 年在 700~800 nm 之间的透光率也高度相近. 由此推断, 单凭紫外扫描和肉眼观察的方法无法有效地区分不同年份的化橘红, 需借助其他手段完成.

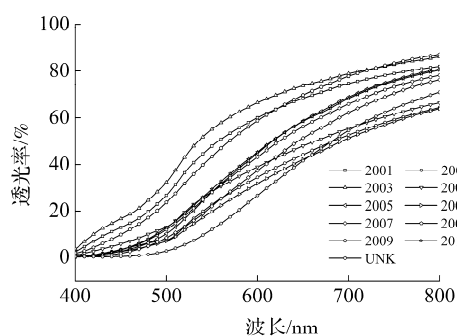


图 1 10 个年份化橘红样品溶液的紫外可见扫描结果

### 2.2 基于电子舌的主成分分析和判别因子分析

研究目的是利用电子舌仪器检测到的味觉信号的数据来尝试区分不同年份的化橘红, 并能对未知样品进行口味的预测和辨别. 分析中首先采用最为普遍和有效的主成分分析法.

为了建立一个有效的模型, 必须采集具有代表性的样本, 样本数量至少等于传感器数量. 本实验中传感器数量为 7, 对 10 个样品均进行了 6 次有效的采样, 这样可以较好地保证模型的有效性<sup>[8]</sup>.

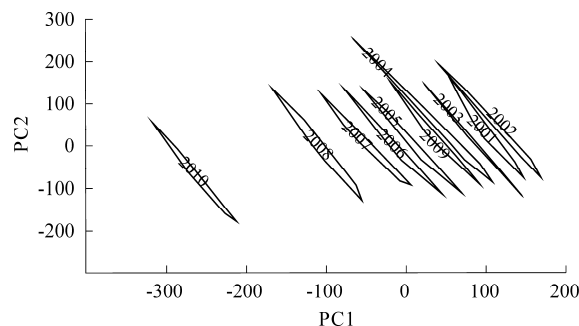


图 2 10 个年份的化橘红样品主成分分析结果

从图 2 可知, 2 个主成分 PC1、PC2 贡献量分别达到了 52.805%, 34.553%, 二者的累积贡献量达到 87.358%. 同时识别指数达到了 83. 说明主成分保留了原始数据绝大部分的信息量, 并对不同配

比样品之间做了较好的区分<sup>[9-10]</sup>.

直观分析来看,10个年份的样品(每个年份8个点)在2维谱图上形成了10条狭窄的区带,各区带之间不存在明显的相互干扰,其中2001年与2002年间隔较近,并有1个数据点出现了交叉.另外也可以观察到各年份样品分布区间狭长,离理想的圆形区域分布尚有差距.推测可能是由以下2个原因引起:一是传感器的识别能力尚有待提高,不能对复合的感官信号形成较准确的响应值;二是化橘红溶液本身的溶液成份极其复杂.

判别因子分析是一种通过重新组合传感器数据来优化区分性的分类技术,它的目的是使组间距离最大的同时保证组内差异最小,使各个组间的重心距离最大.判别因子分析多用来区分不同的等级、产地、强度、类别等,但需要先验知识来找到使各个组群区分的最好的图表<sup>[11-13]</sup>.

我们将10个不同年份的样品分组为2001~2010共10个小组,采用判别因子分析得到以下数据(图3).从图3可以看出,DF1,DF2分别达到99.609%和0.320%,总贡献率99.929%.10个小组的样品在图3中已经完全分离,互不干扰,说明该分组条件下判别因子分析模型是有效的.

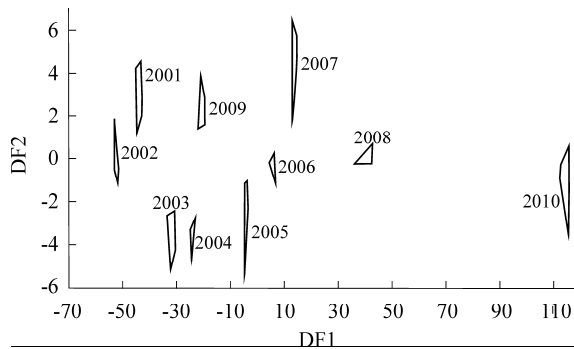


图3 10个年份的化橘红样品判别因子分析结果

### 2.3 盲样测试

以2.2节中建立的判别因子分析模型对未知样品进行识别判断,考察该方法的实际应用效果<sup>[14]</sup>.

取2008年的化橘红样品,按1.3节的方法处理后进行测试.将原始数据在判别因子分析模型下投影,得到盲样测试的结果(表1).从表1中可以看出,模型对4个测定值都能有效地识别,并将其分组认定为2008.从图4的盲样投影点看,未知样品(图4中名称为unkown的点)的投影均落在了2008

分组内.

表1 盲样测试结果

样品	识别情况	分组	识别率/%
8-64	能识别	2008	78.0
8-86	能识别	2008	75.4
8-108	能识别	2008	100.0
8-130	能识别	2008	100.0

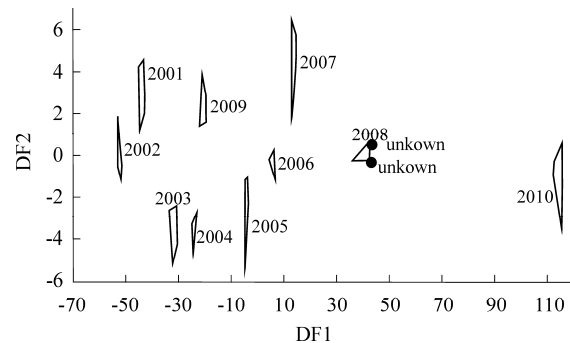


图4 判别因子分析盲样识别结果

### 3 结论

2001~2010年的10个化橘红样品溶液的电子舌检测信号存在较大差异,主成分分析中主成分PC1、PC2贡献量分别达到了52.805%、34.553%,二者的累积贡献量达到87.358%.同时识别指数达到了83,说明主成分保留了原始数据绝大部分的信息量.综合判别因子分析可知电子舌可以较好地区分不同年份的化橘红,经改进后有望应用于橘红生产的检测分析.

在实验中我们也发现,电子舌对不同年份化橘红的区分尚存在不足,比如实验中2001年和2002年的样品在主成分图谱中分布存在部分重叠,样品分布区间狭长.后续研究可结合电子鼻技术来提高其识别效果.

#### 参考文献:

- [1] 张哲, 伶金. 电子鼻和电子舌在食品检测中的研究和应用[J]. 华中农业大学学报, 2005, 10:25-30.
- [2] 徐飞, 宗迎, 初众, 等. 电子舌技术对不同配比香露兜绿茶的识别研究[J]. 热带农业科学, 2011, 31(7):70-74.
- [3] 韩剑众, 黄丽娟, 顾振宇, 等. 基于电子舌的鱼肉品质及新鲜度评价[J]. 农业工程学报, 2008, 24(12):141-144.
- [4] 贺玮, 胡小松, 赵镭, 等. 电子舌技术在普洱散茶等级评价中的应用[J]. 食品工业科技, 2009, 30(11):125-

- 127.
- [5] 吴坚, 刘军, 傅敏, 等. 一种基于电子舌技术的绿茶分类方法[J]. 传感技术学报, 2006, 19(4):963-965.
- [6] Wang L, Lee J, Chung J, et al. Discrimination of teas with different degrees of fermentation by SPME-GC analysis of the characteristic volatile flavour compounds[J]. Food Chemistry, 2008, 109:196-206.
- [7] 赵爱凤, 于国锋. 电子鼻、电子舌在茶叶审评中的应用[J]. 研究与探索, 2007(3):23-26.
- [8] 王俊, 姚聪. 基于电子舌技术的葡萄酒分类识别研究[J]. 传感技术学报, 2009, 22(8):1088-1092.
- [9] Buratti S, Benedettia D, Benedetti S, et al. Prediction of Italian red wine sensorial descriptors from electronic nose, electronic tongue and spectrophotometric measurements by means of genetic algorithm regression models[J]. Food Chemistry, 2007(100):211-218.
- [10] Rudnitskaya A, Delgadillo I, Legin A, et al. Prediction of the port wine age using an electronic tongue[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2007, 88(1):125-131.
- [11] Kiyoshi Toko. Taste sensor[J]. Sensors and Actuator B, 2000, 64:205-215.
- [12] 陈晓明, 马明辉. 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] 苏东林, 单杨, 李高阳. 柑橘皮里功能性物质种类及其提取工艺的研究进展[J]. 现代食品科技, 2007, 23(3):90-94.
- [14] 田师一, 邓少平. 多频脉冲电子舌对酒类品种区分与辨识[J]. 酿酒科技, 2006, 147(11):24-26.

## Discrimination of Exocarpium Citri Grandis in Different Years Based on Electronic Tongue Techniques

XIONG Xiao-xiao, WANG Lu-feng, XU Xiao-yun, PAN Si-yi, WANG Ke-xing\*

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** The effect and price vary in Exocarpium Citri Grandis of different years. Ten samples of Exocarpium Citri Grandis produced from 2001 to 2010 were analyzed with electronic tongue to discriminate their ages. The study shows that both Principal Component Analysis (PCA) and Discriminant Factor Analysis (DFA) can be used to discriminate samples of different years with the latter method being more accurate. In the pattern recognition, the result of DFA is also more accurate than PCA with the fact that its cumulative contribution of 2-dimensional principal component reached as high as 99.929%. In conclusion, electronic tongue can be utilized as an effective way to discriminate the age level of Exocarpium Citri Grandis. The results of this study suggest the possibility of application of the proposed method in the rapid detection and analysis of Exocarpium Citri Grandis in the process of production, sales, and other related fields.

**Key words:** electronic tongue; exocarpium citri grandis; years; discrimination

(责任编辑 史小丽)