

# 电子鼻对芝麻油掺假的检测

潘磊庆, 唐琳, 詹歌, 梁晨曦, 谢一平, 屠康\*

(南京农业大学食品科技学院, 农业部农畜产品加工与质量控制重点开放实验室, 江苏南京 210095)

**摘要:** 使用电子鼻系统 PEN3 对芝麻油中掺入大豆油、玉米油、葵花籽油进行检测分析, 分别对芝麻油中不同量的掺假进行辨别, 用主成分分析(PCA)和线性判别式分析(LDA)两种方法分析。结果表明: 电子鼻能够较好的识别芝麻油掺假不同比例的大豆油、玉米油和葵花籽油, 而且 LDA 方法比 PCA 方法的效果好。PCA 方法对掺入大豆油、玉米油超过 50% 和葵花籽油超过 70% 的芝麻油能明显区分, 而 LDA 方法对芝麻油中掺入不同量的大豆油、玉米油和葵花籽油均能明显区分。

**关键词:** 电子鼻; 芝麻油; 掺假; 检测

## Detection of Adulteration in Sesame Oil Using Electronic Nose

PAN Lei-qing, TANG Lin, ZHAN Ge, LIANG Chen-xi, XIE Yi-ping, TU Kang\*

(Key Open Laboratory of Agricultural and Animal Products Processing and Quality Control, Ministry of Agriculture, College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

**Abstract:** In this study, the detection of adulteration in sesame oil was performed using a PEN3 electronic nose system. Sesame oils adulterated with different concentrations of cheaper seed oils such as soybean oil, corn oil and sunflower oil were distinguished. Principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) were used. The results showed that the adulteration of sesame oil could be detected effectively and LDA was more competent than PCA. Sesame oils adulterated with soybean oil or corn oil at levels of adulteration exceeding 50% were distinguished easily by PCA and the distinguishable adulteration level for sunflower oil was beyond 70% (*V/V*). However, LDA could easily distinguish different levels of adulteration with each of the three cheaper seed oils.

**Key words:** electronic nose; sesame oil; adulteration; detection

中图分类号: TS225.11

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)20-0318-04

芝麻油俗称香油, 是由胡麻科植物——芝麻的种子经压榨而成的。芝麻油的主要成分是油酸、亚油酸、软脂酸、硬脂酸等脂肪酸甘油酯, 此外, 还含有 VE、芝麻酚等。芝麻油气味香醇, 尤其在亚洲国家, 属于较为高档的食用油<sup>[1]</sup>。由于芝麻油价格高于其他植物油, 部分生产者便在芝麻油中添加大豆油、玉米油和葵花籽油等其他植物油, 冒充芝麻油出售。常用于油脂掺假的检测主要是一些物理或化学的方法, 如现行采用较多的威勒迈志法、波多因法和硫酸显色法<sup>[2]</sup>、色谱法<sup>[3]</sup>、红外光谱法、核磁共振法<sup>[4]</sup>等。但这些方法不仅操作复杂, 而且耗时, 有的方法还要耗费较多费用, 对于油脂掺假的快速检测都有一定的局限性, 而使用电子鼻可以较好的避免这些缺陷。

电子鼻是一种分析、识别和检测复杂气味和大多数挥发性成分的仪器, 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。它得到的不是被测样品中某种或某几种成分的定性与定量结果, 而是给予样品中挥发成分的整体信息, 被称为“指纹”数据<sup>[5]</sup>。目前, 已有电子鼻应用于食用油的研究<sup>[6]</sup>。国外的应用研究主要集中在食用油质量控制, 预测货架寿命<sup>[7]</sup>, 食用油的品质及贮藏性<sup>[7-10]</sup>和橄榄油的掺假检测<sup>[11-13]</sup>等方面。国内海铮等<sup>[14]</sup>采用德国 Airsense 公司的 PEN2 便携式电子鼻, 对山茶油、芝麻油掺大豆油做了检测, 对 3 种油脂传感器信号的方差分析有显著差异, 用线性判别式分析 (linear discriminant analysis, LDA), 可以很好地区分不同种类的油脂。本实验主要研究芝麻油中掺假大豆油、

收稿日期: 2010-06-30

基金项目: 国家“863”计划项目(2007AA10Z213); 江苏省农业攻关项目(BE 2007320);

南京农业大学青年科技创新基金项目(Y200827); 中农-南农青年教师开放基金项目(NC2008004)

作者简介: 潘磊庆(1980—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为农畜产品质量品质检测。E-mail: pan\_leiqing@njau.edu.cn

\* 通信作者: 屠康(1968—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品质量检测与控制。E-mail: kangtu@njau.edu.cn.

花生油和葵花籽油的电子鼻检测, 以期对掺假芝麻油的检测研究, 提供一定的参考依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

实验食用油来自南京市苏果超市卫岗店和家乐福超市大行宫店, 在实验前密封贮藏, 防止氧化变质。各种食用油的信息如表 1 所示。

表 1 各种食用油的信息列表  
Table 1 Information on seed oils tested in this study

样品	质量等级	加工工艺	食品产地
金龙鱼纯芝麻油	一级	压榨	上海市浦东新区县
福临门 100% 大豆油	一级	浸出	江苏省苏州市
福临门 100% 玉米油	一级	压榨	江苏省苏州市
福临门 100% 葵花籽油	一级	压榨	江苏省苏州市

### 1.2 仪器与设备

PEN3 电子鼻购自德国 AIR-SENSE 公司, 包含 W1C (芳香苯类)、W5S (氮氧化物)、W3C (氨类)、W6S (氢气)、W5C (烷烃)、W1S (甲烷)、W1W (硫化氢)、W2S (乙醇)、W2W (硫化氢类) 和 W3S (芳香烷烃) 10 个金属氧化物传感器阵列。当传感器接触到样品挥发物后, 电导率  $G$  发生改变, 且  $G$  与初始电导率  $G_0$  的比值为相对电导率 ( $G/G_0$ ) 随之变化。响应气体浓度越大,  $G/G_0$  的值越偏离 1 (大于或者小于 1), 如果浓度低于检测限或者没有感应气体, 则接近甚至等于 1。记录 10 个不同选择性的传感器  $G/G_0$  比值, 作为进一步统计分析的数据。为了有效地消除漂移现象, 每次测量前后, 传感器都进行清洗和标准化, 这有效地保证了电子鼻测量数据的稳定性和精确度。结合自带 Win Muster 软件对数据进行采集、测量和分析。

### 1.3 掺假样品的制备

芝麻油中混合大豆油、玉米油、葵花籽油的比例分别为 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90% ; 当芝麻油中混合大豆油、玉米油、芝麻油比例达到 100%, 则为纯的大豆油、玉米油和葵花籽油。每个准备好的样品量为 30mL, 用搅拌器搅匀, 装在 100mL 塑料瓶内密封备用。

### 1.4 电子鼻测定条件

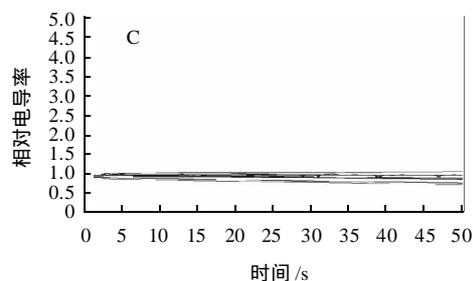
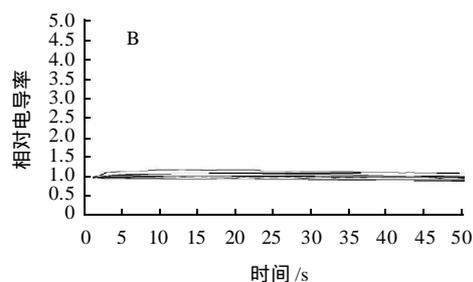
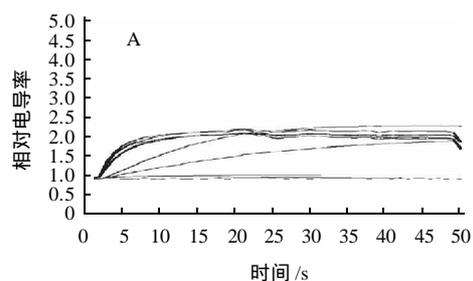
经过预实验确定的电子鼻参数为样品气体的进样速率为 400mL/min, 载气的速率为 400mL/min, 清洗时间为 60s。每次取 15mL 的食用油, 置于 250mL 烧杯, 锡纸密封顶空 1h 测定电子鼻数据, 检测时间为 50s。

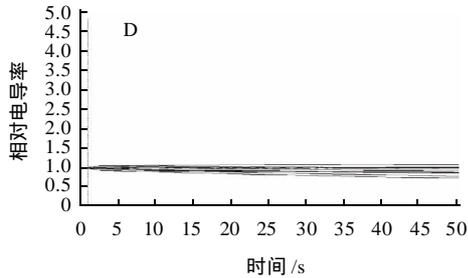
### 1.5 数据分析方法

本实验主要采用主成分分析(PCA)和线性判别函数分析(LDA)这两种方法进行数据处理的分析<sup>[15]</sup>。PCA 是将所提取的传感器多指标的信息进行数据转换和降维, 并对降维后的特征向量进行线性分类, 最后在 PCA 分析的散点图上显示主要的两维散点图。PC1 和 PC2 上包含了在 PCA 转换中得到的第一主成分和第二主成分的贡献率, 贡献率越大, 说明主要成分可以较好的反映原来多指标的信息。一般情况下, 总贡献率超过 70%~85%, 此方法即可使用。LDA 是一种常用的分类方法, 使用这种方法需要样本空间呈正态分布, 并有相等的离差。构造的判别函数由原始变量经线性组合得出, 能够最大限度地区分不同的样本集, 在降低数据空间维数的同时最大限度地减少信息丢失。这种数学分类规则可将维空间分成一些子空间, 从而将其定义在直线、平面或超平面上。这种计算判别函数的方法可以使组间变异与组内变异的比率达到最大。由于 LDA 具有分类效果好, 易实现等优点, 所以成为电子鼻应用十分广泛的一种方法, 并都取得了良好的效果。

## 2 结果与分析

### 2.1 电子鼻对不同植物油的响应





A. 纯芝麻油; B. 纯大豆油; C. 纯葵花籽油; D. 纯玉米油。

图1 电子鼻传感器对不同植物油的传感器响应曲线  
Fig.1 Response curves of electronic nose to different seed oils

从图1可以看出,芝麻油、大豆油、玉米油和葵花籽油气味的电子鼻响应在40s即可达到稳定,并且预实验中也发现掺假的芝麻油稳定时间也在40s,因此实验中取40s作为分析的时间点。从图1还可看出,芝麻油与其他类别的植物油的响应差别较大,芝麻油的响应较大,而大豆油、玉米油和葵花籽油响应较低,因此,掺假的芝麻油可能会降低对电子鼻的响应强度,使得纯芝麻油和掺假芝麻油的电子鼻信号存在差异。

## 2.2 芝麻油掺大豆油的分析

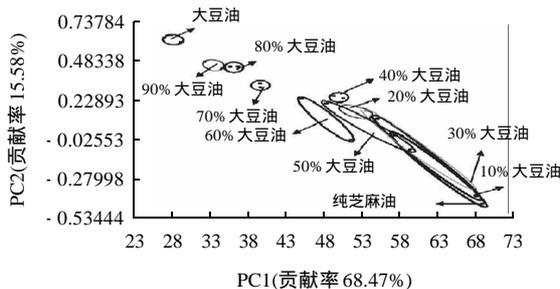


图2 芝麻油中掺大豆油的PCA分析图

Fig.2 PCA plot of sesame oil adulterated with soybean oil

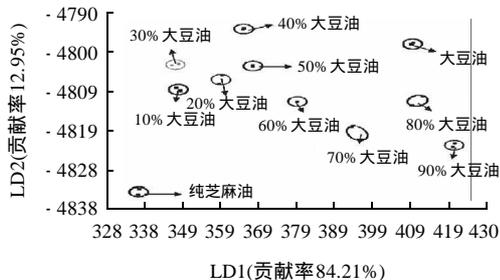


图3 芝麻油中掺假大豆油的LDA分析

Fig.3 LDA plot of sesame oil adulterated with soybean oil

由图2可知,两个主成分的总贡献率达到84.05% > 70%,说明提取的信息能够反映原始数据的大部分信息,可以看出,纯的大豆油和芝麻油样品数据点分布

较远,区分明显,掺假的大豆油比例越多,电子鼻的响应越接近于纯的大豆油,但是大豆油所占比例在0~50%范围内,掺假芝麻油的数据点分布比较接近,难以区分纯芝麻油和掺假大豆油比例小于50%的芝麻油,而大豆油比例高于50%,则利用PCA分析可以明显识别出掺假大豆油的芝麻油。由图3可以看出,纯大豆油和芝麻油样品数据点分布较远,区分明显。芝麻油中掺假大豆油的含量不同,分布也不同,相互之间都能比较明显的区分开来,没有重叠区域,因此比较两图,可以得出LAD方法明显优于PCA方法。

## 2.3 芝麻油中掺假玉米油的分析

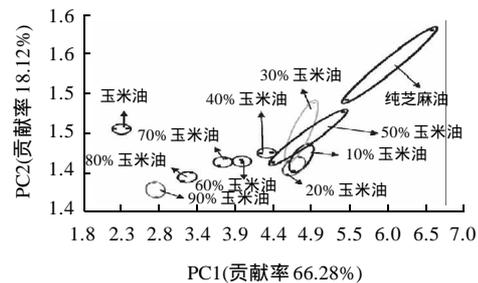


图4 芝麻油中掺假玉米油的PCA分析

Fig.4 PCA plot of sesame oil adulterated with corn oil

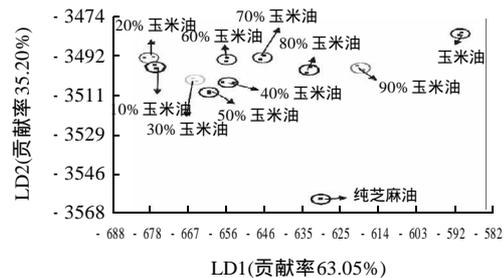


图5 芝麻油中掺假玉米油的LDA分析

Fig.5 LDA plot of sesame oil adulterated with corn oil

由图4可知,两个主成分的总贡献率达到84.4% > 70%,说明提取的信息能够反映原始数据的大部分信息,可以看出,纯的玉米油和芝麻油样品数据点分布较远,区分明显,掺假的玉米油比例越多,电子鼻的响应越接近于纯的玉米油,和掺假大豆油类似,玉米油所占比例在0~50%范围内,掺假芝麻油的数据点分布比较接近,难以区分纯芝麻油和掺假玉米比例小于50%的芝麻油,而大豆油比例高于50%,则利用PCA分析可以明显识别出掺假玉米油的芝麻油。由图5可以看出,纯玉米油和芝麻油样品数据点分布较远,区分明显。芝麻油中掺假玉米油的含量不同,分布也不同,只有10%和20%的掺假玉米油之间有很小的重复区域,

其他比例的掺假芝麻油相互之间都能比较明显的区分开来, 没有重叠区域。因此比较两图, 可以得出对芝麻油掺假玉米油的检测, LAD 方法也明显优于 PCA 方法。

#### 2.4 芝麻油中掺假葵花籽油的分析

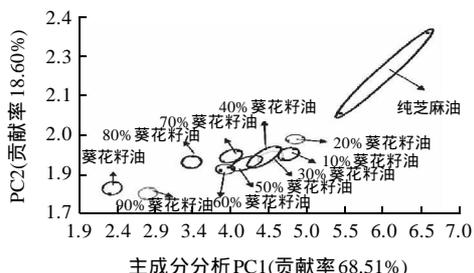


图 6 芝麻油中掺假葵花籽油的 PCA 分析

Fig.6 PCA plot of sesame oil adulterated with sunflower oil

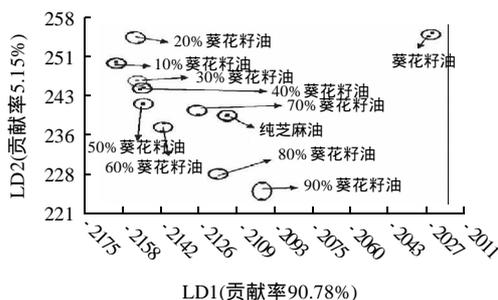


图 7 芝麻油中掺假葵花籽油的 LDA 分析

Fig.7 LDA plot of sesame oil adulterated with sunflower oil

由图 6 可知, 两个主成分的总贡献率达到 87.11% > 70%, 说明提取的信息能够反映原始数据的大部分信息, 可以看出, 纯葵花籽油和芝麻油样品数据点分布较远, 区分明显, 掺假的葵花籽油越多, 电子鼻的响应越接近于纯的葵花籽油。但是葵花籽油所占比例在 0~70% 范围内, 掺假芝麻油的数据点分布比较接近, 难以区分纯芝麻油和掺假葵花籽比例小于 70% 的芝麻油, 而大豆油比例高于 70%, 则利用 PCA 分析可以明显识别出掺假葵花籽油的芝麻油。从图 7 可以看出, 纯葵花籽油和芝麻油样品数据点分布较远, 区分明显。芝麻油中掺假葵花籽油的含量不同, 分布也不同, 只有 30% 和 40% 的掺假葵花籽油之间有很小的重复区域, 其他比例的掺假芝麻油相互之间都能比较明显的区分开来, 没有重叠区域。因此比较两图, 可以得出对芝麻油掺假葵花籽油的检测, LAD 方法也明显优于 PCA 方法。

### 3 结论

3.1 采用 PCA 方法分析, 芝麻油中掺假不同比例的大豆油、玉米油和葵花籽油的数据分布都有重叠, 芝麻

油中掺假大豆油和玉米油超过 50% 才能明显分开, 掺假葵花籽油比例超过 70% 才能区分明显。通过 PCA 方法可以将芝麻油与大豆油、玉米油和葵花籽油区别开, 只是区别效果一般。对掺假葵花籽油的识别效果比掺假大豆油和玉米油的识别效果好, 同样可分析出, 对掺假玉米油的识别效果比掺假大豆油要好。

3.2 采用 LDA 方法分析, 芝麻油中掺假不同比例的大豆油、玉米油和葵花籽油均能有效地区分, 各种混合比例的芝麻油的分布区域基本上没有重叠。相对于纯芝麻油, 掺假量越大, 就越容易区分。

3.3 通过比较芝麻油掺假 3 种植物油的 PCA 和 LDA 分析图, 可以发现电子鼻能够对芝麻油掺假大豆油、玉米油和葵花籽有较好的识别, 而 LDA 方法比 PCA 方法更加有效, 区分效果更好。

#### 参考文献:

- [1] 项锦欣, 张晓风, 付钰洁. 芝麻油掺假检测方法研究进展[J]. 重庆工学院学报: 自然科学版, 2008, 22(2): 55-57.
- [2] 周祥德. 掺伪芝麻油中芝麻油含量分析方法的比较[J]. 粮食与食品工业, 2004(2): 53-55.
- [3] APARICIO R. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques[J]. Journal of Chromatography, 2000, 881: 93-104.
- [4] GUILLEN M D, RUIZ A. High resolution  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance in the study of edible oils and fats[J]. Trends in Food Science and Technology, 2001, 12: 328-338.
- [5] GAN H L, TAN C P, MAN Y B, et al. Monitoring the storage stability of RBD palm olein using the electronic nose[J]. Food Chemistry, 2005, 89: 271-282.
- [6] 邓平晔, 杨颖, 陈舜琼. 电子鼻在高档消费品品质检测中的应用[J]. 现代科学仪器, 2009(3): 116-120.
- [7] MARTN Y G, PAVONA J L P, CORDERO A B M, et al. Classification of vegetable oils by linear discriminant analysis of electronic nose data [J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 384: 83-94.
- [8] STELLA R, BARISCI J N, SERRA G, et al. Characterisation of olive oil by an electronic nose based on conducting polymer sensors[J]. Sensors and Actuators B, 2000, 63: 1-9.
- [9] GAN H L, MAN Y B, TAN C P, et al. Characterization of vegetable oils by surface acoustic wave sensing electronic nose[J]. Food Chemistry, 2005, 89: 507-518.
- [10] TAURINO A, CAPONE S, DISTANTE C, et al. Recognition of olive oils by means of an integrated sol-gel  $\text{SnO}_2$  electronic nose[J]. Thin Solid Films, 2002, 418: 59-65.
- [11] OLIVEROS M C C, PAVN J L P, PINTO C G, et al. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as a fast alternative for the detection of adulteration of virgin olive oils[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 459: 219-228.
- [12] CHE MAN Y B, GAN H L, NORAINI I, et al. Detection of lard adulteration in RBD palm olein using an electronic nose[J]. Food Chemistry, 2005, 90: 829-835.
- [13] CIMATO A, MONACO D D, DISTANTEV C. Analysis of single-cultivar extra virgin olive oils by means of an electronic nose and HS-SPME/GC/MS methods[J]. Sensors and Actuators B, 2006, 114: 674-680.
- [14] 海铮, 王俊. 基于电子笔山茶油、芝麻油掺假的检测研究[J]. 中国粮油学报, 2006, 21(3): 192-197.
- [15] 袁志发, 周静芋. 多元统计分析[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 216-241.