

基于电子鼻技术对小麦粉及腐竹中吊白块的快速检测研究

刘兰霞¹, 王慧珺², 王新潮², 白兴斌², 寇宗红¹, 刘阿静², *王波²

(1. 白银市食品检验检测中心, 甘肃 白银 730900; 2. 兰州海关技术中心, 甘肃 兰州 730010)

摘要: 通过电子鼻技术对市售小麦粉及腐竹样品掺入不同质量浓度“吊白块”进行分析鉴别, 经线性判别函数分析(LDA)和主成分分析(PCA)分析可知, PCA及LDA分析法均可以对掺入吊白块的小麦粉及腐竹等样品进行有效检测, 检测限达0.001 g/kg; 此外, PCA在定量的准确性上要优于LDA分析方法。结果表明, 电子鼻由于对样品不需要进行任何预处理, 与色谱法相比较, 可以作为一种快速简便的检测技术。

关键词: 电子鼻; 快速检测; 小麦粉; 腐竹

中图分类号: S-3; O659.12 **文献标志码:** A **doi:** 10.16693/j.cnki.1671-9646(X).2024.01.018

Study on the Rapid Detection of Rongalite in Wheat Flour and Beancurd Based on Electronic Nose Technology

LIU Lanxia¹, WANG Huijun², WANG Xinchao², BAI Xingbin², KOU Zonghong¹, LIU Ajing², *WANG Bo²

(1. Baiyin Food Inspection and Testing Center, Baiyin, Gansu 730900, China;
2. Lanzhou Customs Technology Center, Lanzhou, Gansu 730010, China)

Abstract: In this study, commercial wheat powder and bean curd samples were mixed with Rongalite and identified, through linear discriminant function analysis (LDA) and principal component analysis (PCA) analysis, PCA and LDA analysis could effectively detect wheat flour and bean curd samples mixed with white block, and the detection limit was 0.001 g/kg. In addition, PCA was better than LDA analysis method. The results showed that the electronic nose could be used as a fast and simple detection technique when compared with the chromatography method.

Key words: electronic nose; quick detection; wheat flour; bean curd

吊白块俗称雕白块(粉), 化学名称为甲醛次硫酸氢钠, 遇酸性、碱性或者高温时分解为甲醛与二氧化硫, 甲醛具有防腐作用, 二氧化硫具有增白增色效果, 常用于工业漂白剂、还原剂等。因此, 近年来常被不法商贩用于腐竹及小麦粉等的加工中, 以改善食物的感官性状, 增加食品弹性、漂白、杀菌、延长食品保质期^[1-2]。食用添加“吊白块”后, 其分解产生的甲醛通过消化道被人体吸收, 严重时可引起肺气肿, 肝、肾充血及血管周围水肿, 甚至出现窒息、昏迷及休克等症状^[3-4]。根据我国 GB 2760《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》的要求, 吊白块不属于食品添加剂, (原)国家质检总局、卫生部等部门也多次发文, 明令禁止吊白块在食品中添加使用。

食品中吊白块的测定, 目前主要采用间接检测

的方法^[5-7], 即先将甲醛次硫酸氢钠进行降解处理, 再测其甲醛和二氧化硫的含量, 换算得出甲醛次硫酸氢钠的含量, 以推断甲醛次硫酸氢钠的含量。由于甲醛和二氧化硫在食品中都有一定的本底值, 加上卫生、农业及质监等部门的判定标准也不完全一致, 有时可能出现假阳性的报告, 食品中吊白块的直接检测方法研究已受到各方面的关注和重视。电子鼻技术模拟了哺乳动物的嗅觉机理, 并克服了单个传感器的缺点, 对样品不需要预处理、操作简单、费用少等优点, 已发展成为食品、饮料及农产品加工领域中实现过程控制和产品检测的一项高新技术^[8-10]。

利用电子鼻技术测定了小麦粉及腐竹中吊白块, 基于电子鼻系统采集数据, 采用定量分析方法建立模型进行分析。结果表明, 运用电子鼻技术快速评

收稿日期: 2023-02-23

基金项目: 甘肃省市场监督管理局科技计划项目(SSCJG-SP-201923)。

作者简介: 刘兰霞(1968—), 女, 本科, 高级工程师, 研究方向为食品质量安全检测。

*通讯作者: 王波(1982—), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为色谱分析, 食品安全检测。

价小麦粉及腐竹中的吊白块具有一定的可行性,可以很大程度上代替多种检测仪器设备对小麦粉及腐竹的检测,是一种性价比较高、方便快捷的检测方法。

1 试验部分

1.1 仪器、材料与试剂

PEN3型便携式电子鼻,德国AIRSENSE公司产品;冷冻离心机、电子天平(0.1 mg),德国Sartorius公司产品;移液枪(Thermo Electron)、15 mL聚乙烯管、50 mL聚乙烯管。

吊白块(分析纯,纯度>98%,百灵威)、氢氧化钠(分析纯)、丙酮(分析纯)、蒸馏水(屈臣氏)。

1.2 样品信息

小麦粉样品均采购于城市超市和采样于小麦粉加工厂,腐竹均购自超市及菜市场。样品在4℃和常温下(25℃)避光处保存。

1.3 电子鼻传感器

使用德国AIRSENSE公司PEN3型便携式电子鼻,该装置共有10个具有不同特征的金属氧化物传感器阵列。

传感器及其对应的香气类型见表1。

表1 传感器及其对应的香气类型

阵列序号	传感器	性能特点描述	灵敏度
1	W1C	对芳香成分,苯类灵敏	甲苯,10 mg/L
2	W5S	对氮氧化物灵敏	NO ₂ ,1 mg/L
3	W3C	对芳香成分及氨类灵敏	苯,10 mg/L
4	W6S	对氢化物灵敏	H ₂ ,100 mg/L
5	W5C	对短链烷烃芳香成分灵敏	丙烷,1 mg/L
6	W1S	对甲基类灵敏	甲烷,100 mg/L
7	W1W	对硫化物灵敏	H ₂ S,1 mg/L
8	W2S	对醇类、醛酮类灵敏	CO,100 mg/L
9	W2W	对芳香成分、有机硫化物灵敏	H ₂ S,1 mg/L
10	W3S	对长链烷烃灵敏	甲烷,100 mg/L

由表1可知,传感器对敏感气体种类选择性不唯一,且不同的传感器可能对相同敏感气体种类都具有选择性。因此,根据这些传感器构成阵列而获得一系列多维数组数据,经过模式识别算法之后,可以用来测定小麦粉或腐竹中的吊白块。

1.4 试验方法

1.4.1 样品前处理

分别准确称取0.050 g(精确到0.001 g)的吊白块标准品于100 mL容量中,加水稀释并配制成质量浓度为0.5 g/L的标准溶液。将上述溶液按照一定的体积与小麦粉或粉碎后的腐竹(过60目)以1:4(料液比)的比例混合并搅拌均匀。则在制成的新的小麦粉或腐竹中吊白块的质量浓度分别为0.200,0.080,0.025,0.005,0.001 g/kg,同时采用纯水按上述比例制成的小麦粉或腐竹做空白样品。最大程度地模拟市场上的销售状况,试验过程中未加入其

他辅料(如食盐、淀粉、食用碱等)。

1.4.2 电子鼻检测

将添加不同质量浓度等级的小麦粉或腐竹取5 g置于顶空瓶中,密封静置5 min后,利用电子鼻对气味进行信号采集。电子鼻测定参数设置为测试样品间隔5 s,样品准备10 s,检测时间60 s,清洗时间2 min,气体流量400 mL/min。

为了减小试验过程中的误差,所有样品的制备均为在室温下现用现配。检测时采用手动顶空进样方式,将零气针头及电子鼻进样器针头先后插入样品瓶盖的软膜进行采样,将挥发性气体吸到电子鼻的传感器系统进行检测。

电子鼻试验参数见表2。

表2 电子鼻试验参数

项目	参数	项目	参数
零气	洁净空气,木炭过滤器过滤后的气体	测试温度	25℃
样品瓶中的样品量	10 mL	样品准备时间	10 s
样品瓶体积	50 mL	样品测定时间	60 s
内部流量	400 mL/min	测量计数间隔时间	1 s
进样流量	400 mL/min	自动调零时间	10 s
		清洗时间	120 s

1.4.3 数据分析

研究中电子鼻的电导信号响应数据的采集、处理使用电子鼻配套的WinMuster软件,主要方法为负荷加载分析(Loadings)、线性判别函数分析(LDA)和主成分分析(PCA)进行预测。

1.4.4 异常值的处理

对所检测的样品采用基于最小协方差估计的稳健马氏距离异常值检测方法检测异常值,异常值予以剔除。用相同的方法对其他组的样品检测。剔除异常值之后再做进一步的分析。

1.5 结果与分析

1.5.1 电子鼻传感器对小麦粉及腐竹的信号响应

对5组质量浓度等级的小麦粉及腐竹进行电子鼻信号采集,得到相对电导率值。电子鼻对小麦粉的检测时间为60 s,样品刚进入电子鼻时,传感器的响应值突然升高,偏离原有基线,随着检测时间的延长,传感器的响应值基本都在40 s后整体达到稳定状态,试验选取45~49 s内各传感器的平均响应值作为特征值进行分析。

电子鼻对小麦粉的电导信号雷达图和信号响应图见图1,电子鼻对腐竹的电导信号雷达图和信号响应图见图2。

由图1可知,小麦粉对于传感器S6、S7和S9响应最为灵敏,传感器S2和S10响应相对不显著,而传感器S3、S4和S5在整个检测过程中几乎保持平稳状态。由图2可知,传感器S7、S9和S2响应最为灵敏,传感器S4、S5和S10几乎维持在平稳状态。由此可见,腐竹因与小麦粉的性质相差较大,

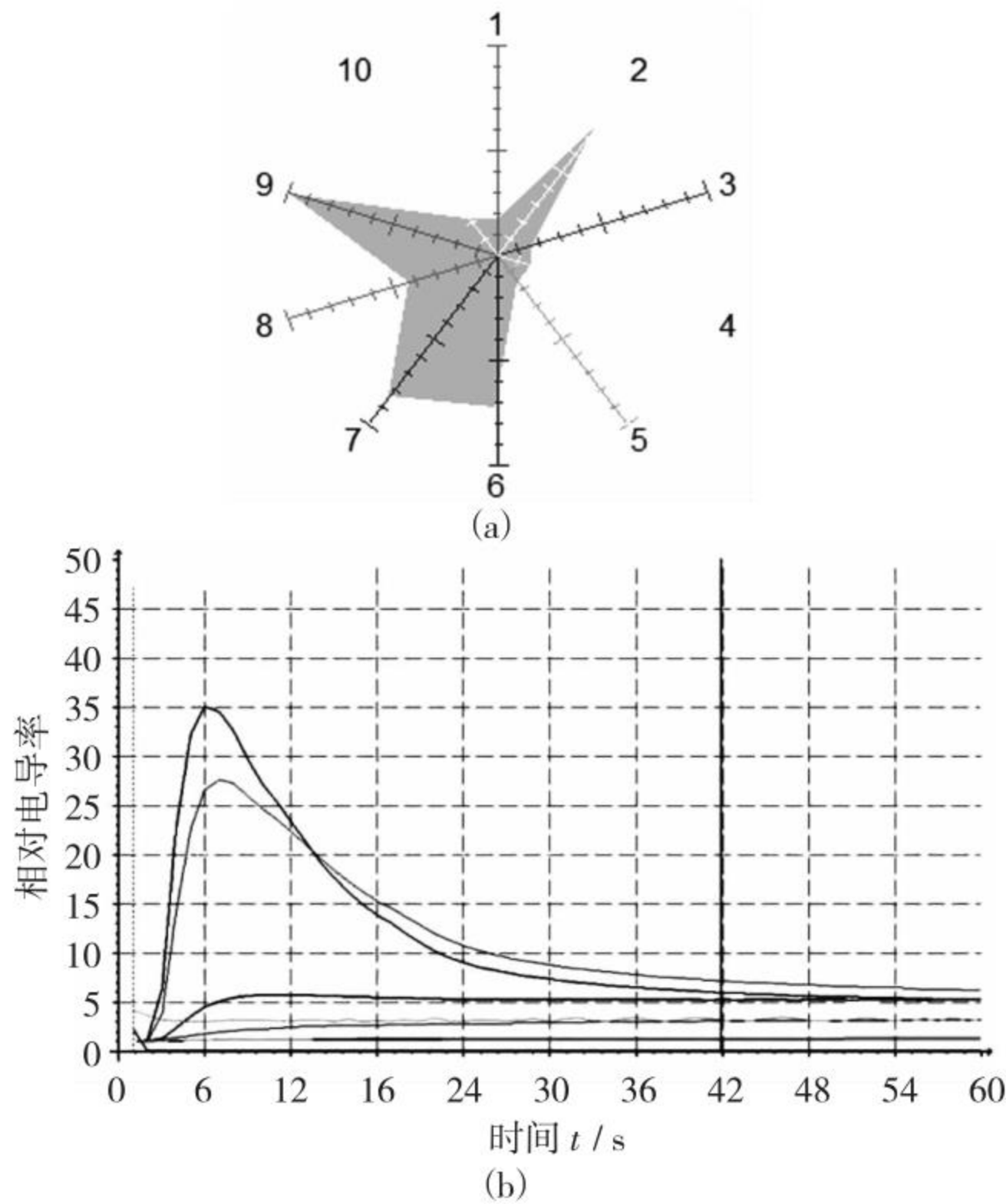


图1 电子鼻对小麦粉的电导信号雷达图和信号响应图

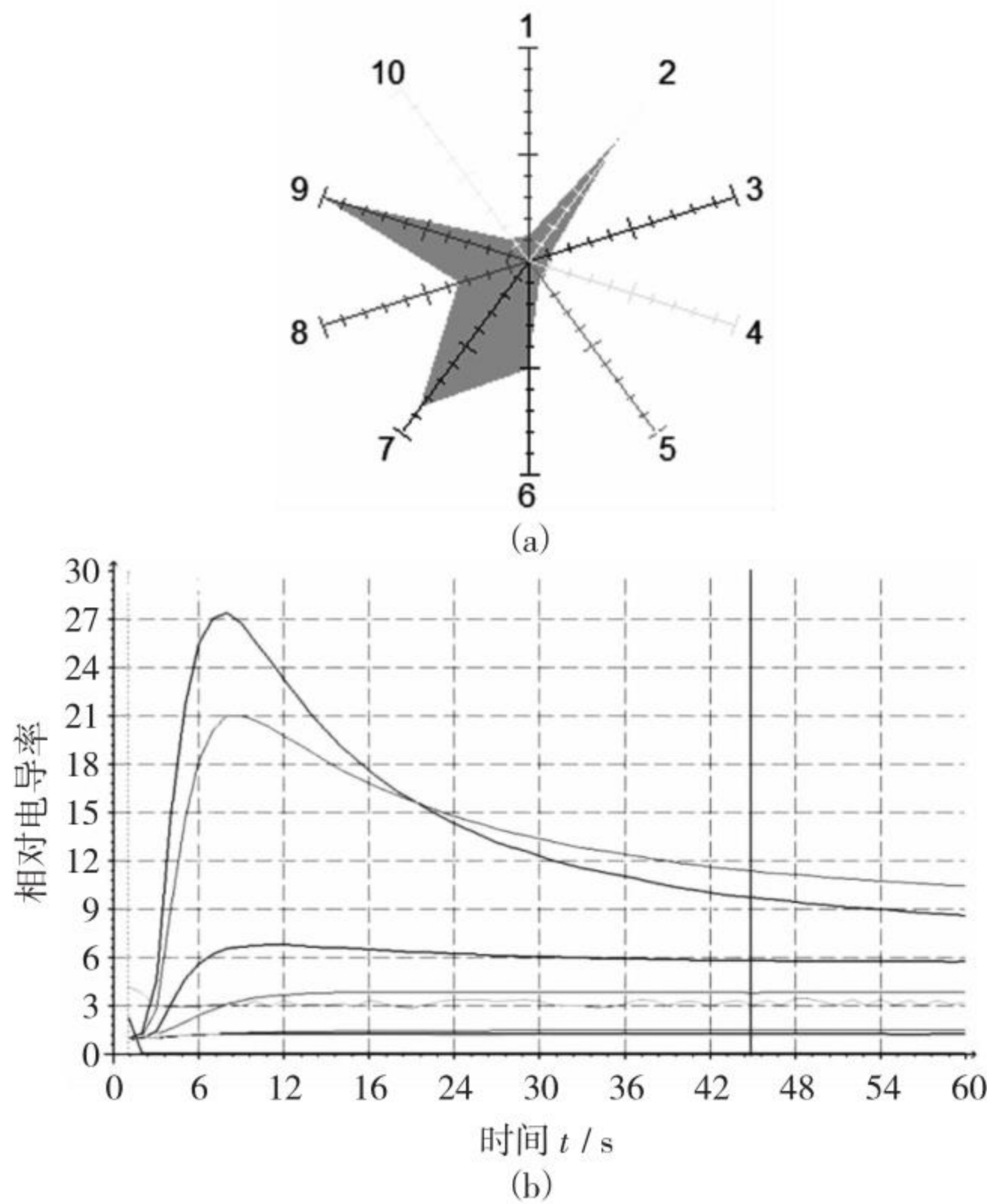


图2 电子鼻对腐竹的电导信号雷达图和信号响应图

10个传感器的响应也有很大不同。

1.5.2 小麦粉及腐竹的 Loadings 法分析

在 Loadings 负荷加载分析方法中，通过 10 个不同传感器对于在主成分 1 和主成分 2 上贡献率的大小来分析，从而归属样品中挥发性成分类别^[11-12]。一般情况下，10 个不同传感器的电导响应值的正偏离或负偏离的距离决定着对样品挥发性成分的识别能力，正或负的距离越大，说明其识别能力越强，反之亦然。经小麦粉和腐竹 Loadings 图的分析，

通过 10 个传感器正偏离和负偏离的距离大小，能够判断出小麦粉及腐竹相对应的灵敏度较高的传感器。

小麦粉样品的 Loading 分析图见图 3，腐竹样品的 Loading 分析图见图 4。

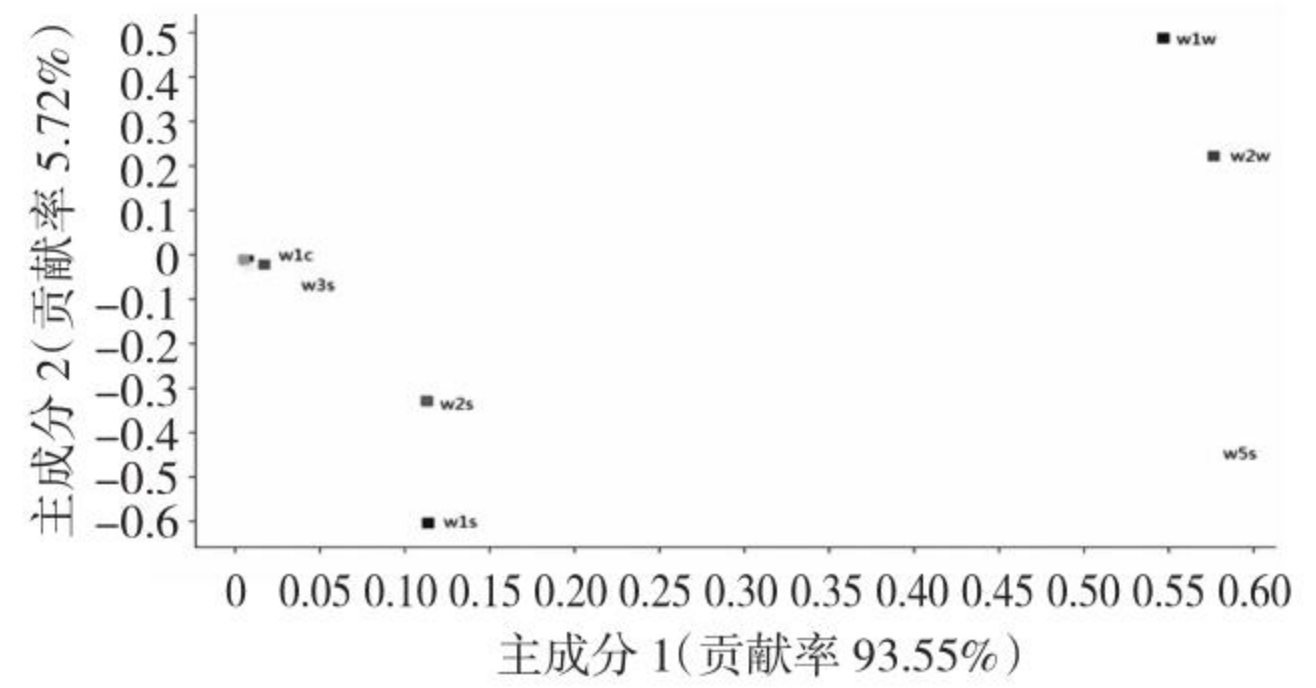


图3 小麦粉样品的 Loading 分析图

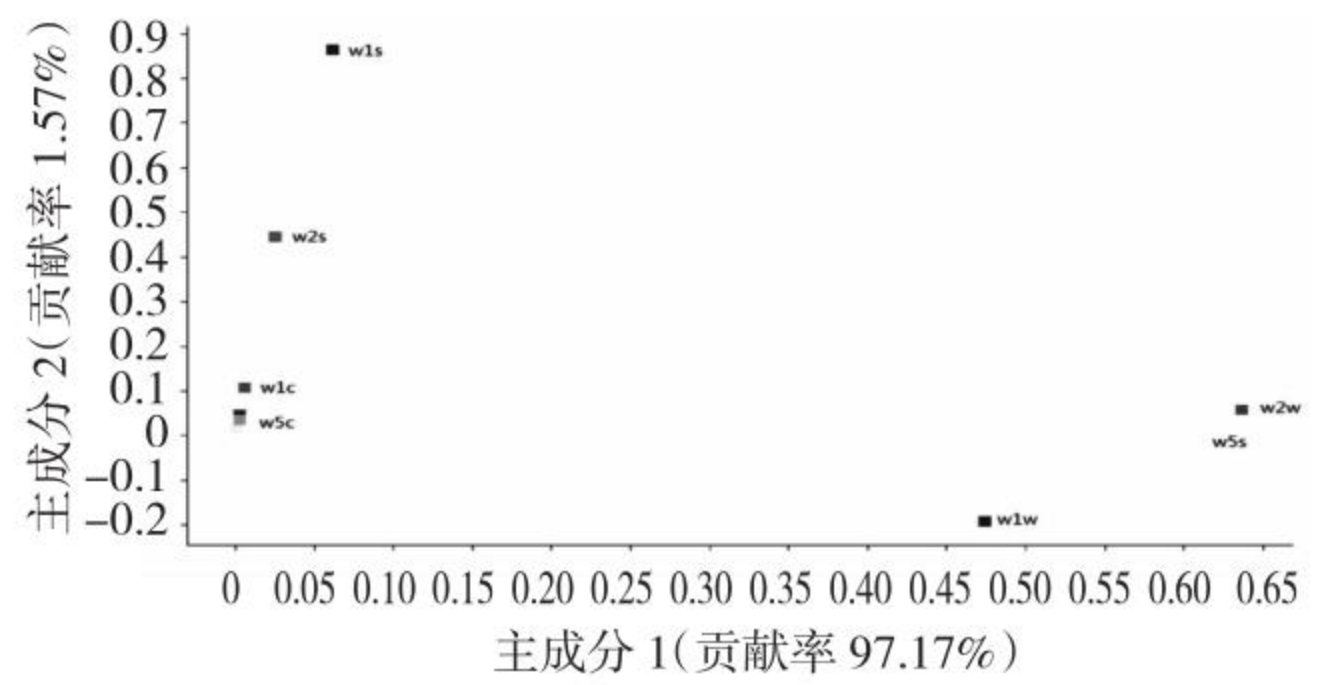


图4 腐竹样品的 Loading 分析图

由图 3 可知，W5S、W2W 和 W1W 在主成分 1 的识别上特征显示明显，而 W1S 和 W2S 在主成分 2 的识别上具有明显特征显示，W1C 和 W3S 这 2 个传感器的电导响应值识别趋近于零，几乎没有显示。由上分析的结果与电导信号雷达图和信号响应曲线(图 1) 结果相互印证，可确定上述传感器是区分小麦粉样品特征的关键传感器。由图 4 可知，主成分 1 和主成分 2 贡献率总和为 99.27%，可以充分反映被测样品电导信号响应值的特征。

对于腐竹样品，传感器 W1W、W5S 和 W2W 对主成分 1 的识别特征显示明显，而 W1S 和 W2S 对主成分 2 的识别具有明显特征显示，W1C 和 W5C 这 2 个传感器的电导响应值识别趋近于零。由图 4 可知，主成分 1 和主成分 2 贡献率总和为 98.74%，能够充分反映被测腐竹样品电导信号响应值的特征。

1.5.3 电子鼻传感器对吊白块的信号响应

电子鼻对吊白块的雷达图和信号响应图见图 5。

由图 5 可知，吊白块对于传感器 S6、S7、S8 和 S9 响应最为灵敏，传感器 S2、S3 和 S10 响应相对不显著，而传感器 S4 和 S5 在整个检测过程中几乎保持平稳状态。对于吊白块而言，10 个传感器的响应与小麦粉完全不同，特别是传感器 S8 和 S6。

1.5.4 吊白块的 Loadings 法分析

吊白块的 Loading 分析图见图 6。

由图 6 可知，传感器 W1W 和 W2W 对吊白块的

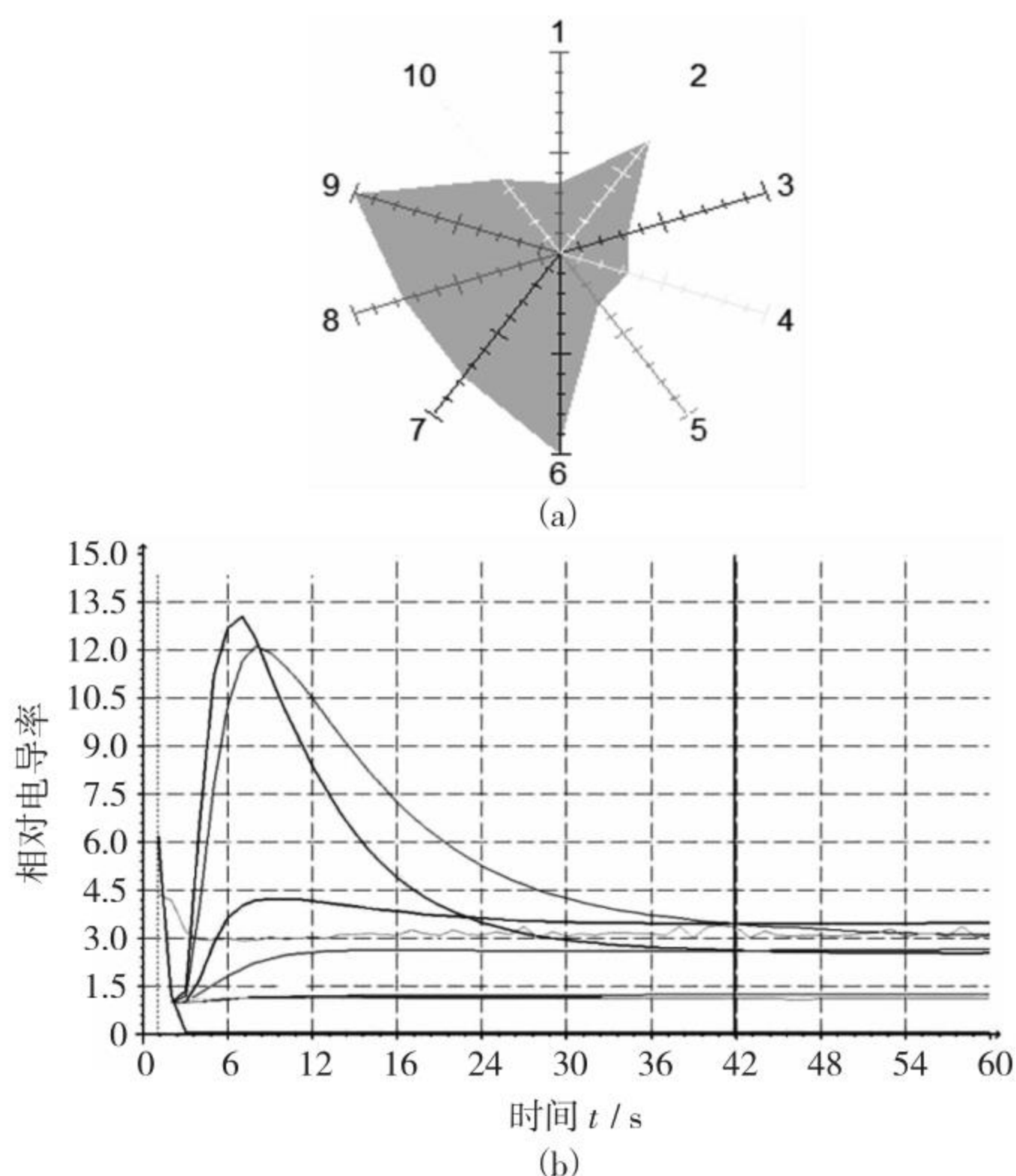


图5 电子鼻对吊白块的雷达图和信号响应图

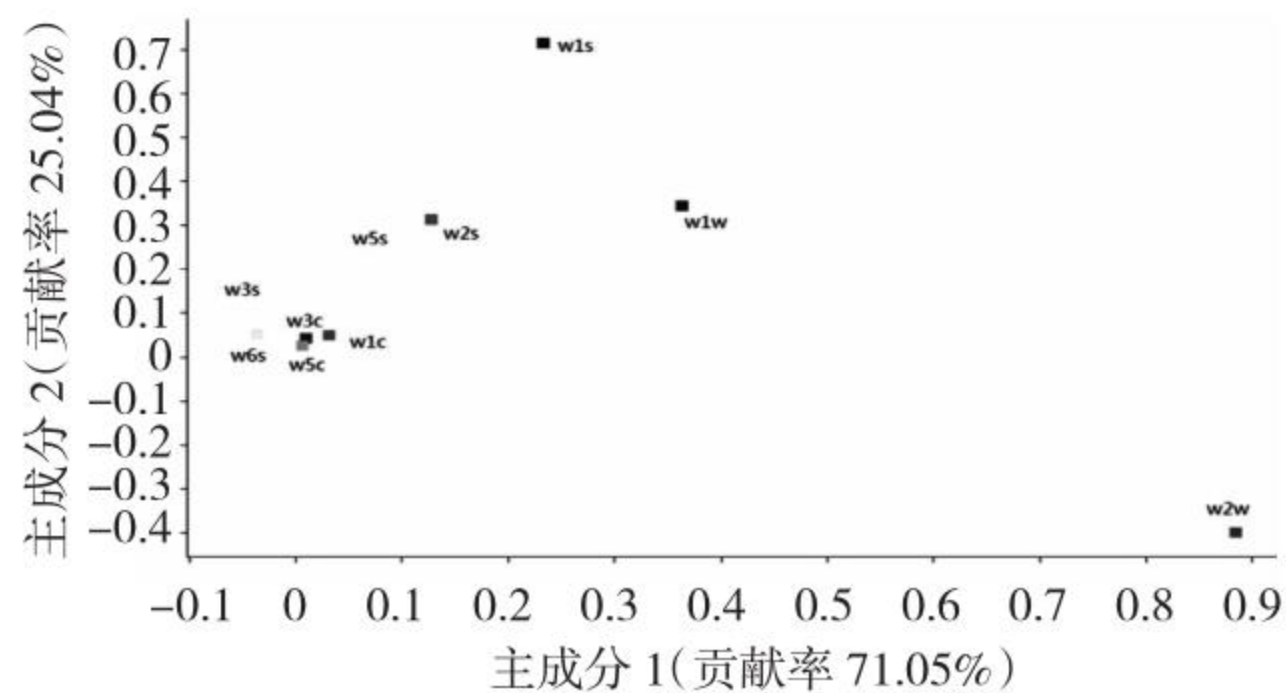


图6 吊白块的 Loading 分析图

主成分1的识别特征显示明显,而W1S和W2S对主成分2的识别具有明显特征显示,W3S、W6S、W3C、W1C和W5C这5个传感器的电导响应值识别趋近于零。

由图6可知,吊白块的Loading图中主成分1和主成分2贡献率总和为96.09%;由于吊白块的化学名称为次硫酸氢钠甲醛,分子式为NaHSO₂·CH₂O·2H₂O,分解后成为甲醛、二氧化硫和硫化氢,对应10个传感器的特性发现,W1S传感器对硫化物灵敏,W2S传感器对醇类、醛酮类灵敏;W2W对芳香成分、有机硫化物灵敏,通过对照图5和表1,主成分1中的W2W传感器和主成分2中的W1S传感器对吊白块有着强烈的特征性,与其吊白块的化学组成相对应,结果显示电子鼻中的10个传感器可以充分反映被测吊白块电导信号响应值的特征。

1.6 掺入不同比例吊白块的PCA和LDA方法分析

1.6.1 小麦粉中添加不同比例吊白块的PCA和LDA方法分析

电子鼻对小麦粉中掺入不同比例吊白块的PCA方法分析见图7。

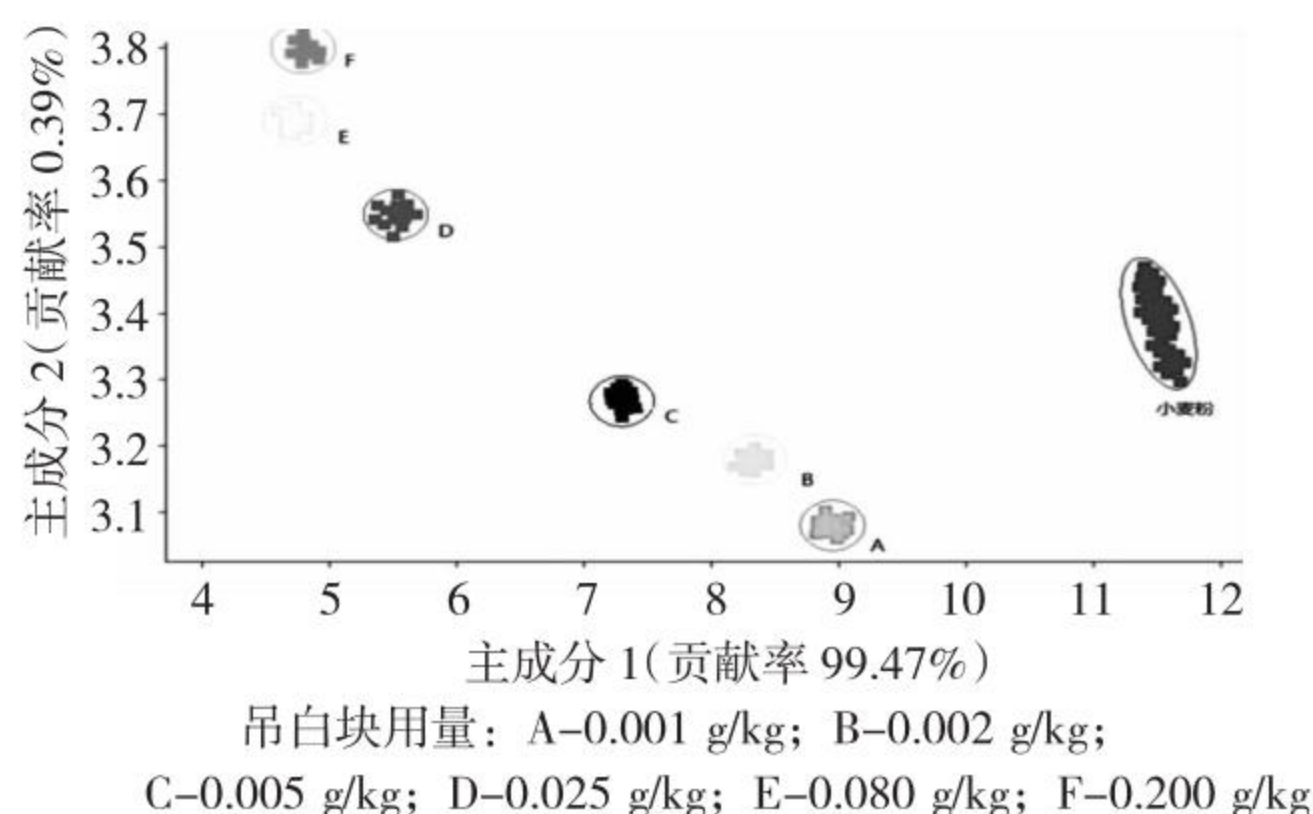


图7 电子鼻对小麦粉中掺入不同比例吊白块的PCA方法分析

在PCA和LDA分析图中,主成分1和主成分2的总贡献率都达到了98%以上,说明电子鼻信息能够反映样品的原始数据的特征向量指标信息^[13]。将6种不同用量(A-F)的吊白块掺入小麦粉中,小麦粉样品和掺入不同比例的吊白块的电子鼻信号响应值数据点在PCA分析图(图7)中分布较远,区分明显。在PCA分析中,掺入的吊白块用量越高,电子鼻的信号响应距离小麦粉空白样品的距离越远。从图中可以看出随着吊白块用量的增加,A和F逐步远离小麦粉样品,且具有一定的线性特征。由此得出,利用PCA方法可以区分用量为0.001 g/kg的吊白块。

在LDA分析图(图1-8)中小麦粉样品同样可以明显地将掺入不同用量吊白块的样品区分开来,但是A、B和C距离小麦粉较近,且就横坐标(主成分1)而言,LDA的坐标轴较PCA更小,区分度不及LCA分析方法。通过上述比较可见,对小麦粉中掺入不同用量吊白块的分析,PCA分析方法优于LDA分析方法。

电子鼻对小麦粉中掺入不同用量吊白块的LDA方法分析见图8。

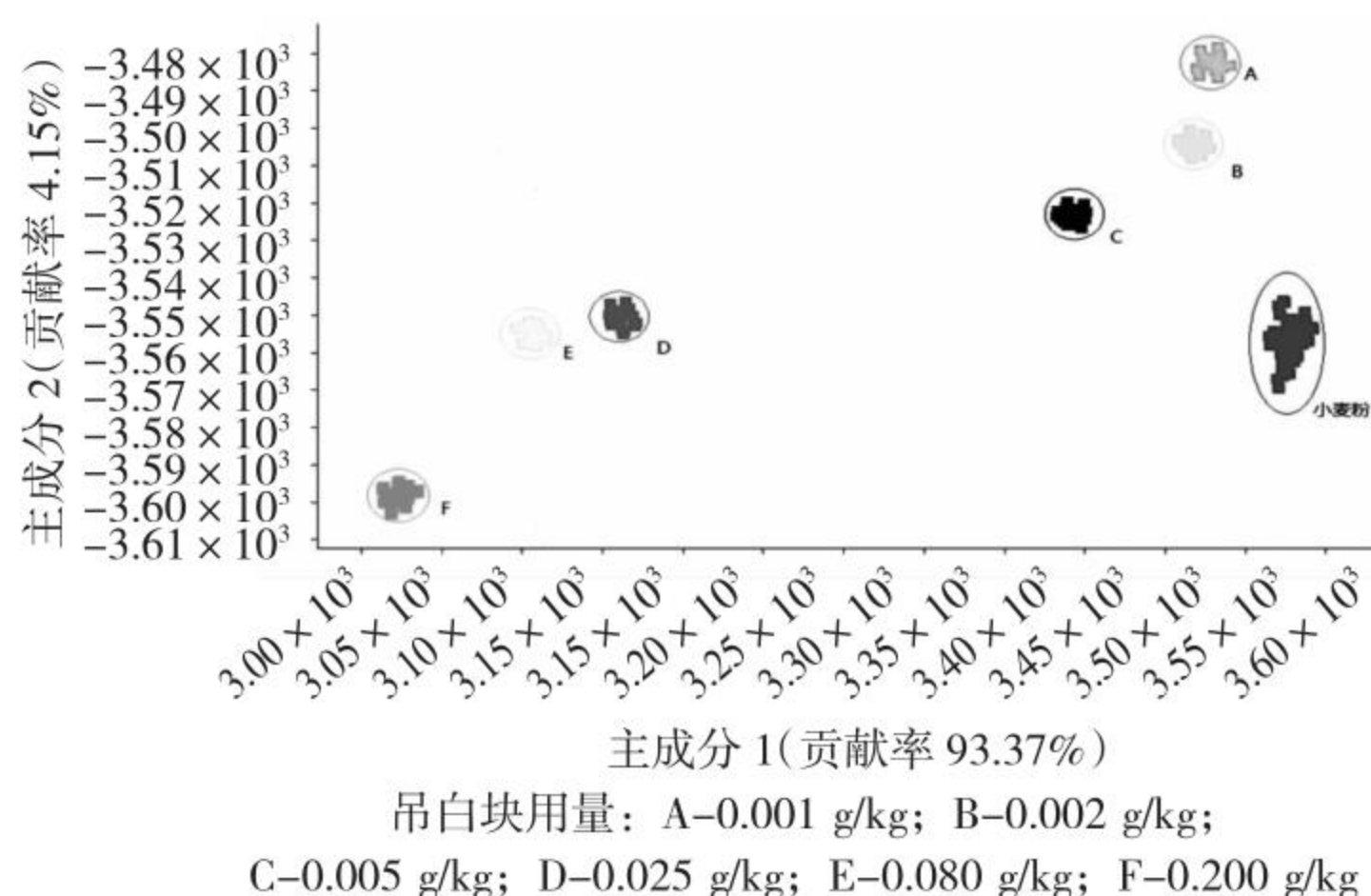


图8 电子鼻对小麦粉中掺入不同用量吊白块的LDA方法分析

1.6.2 腐竹中添加不同用量吊白块的PCA和LDA方法分析

电子鼻对腐竹中掺入不同用量吊白块的PCA方

法分析见图9,电子鼻对腐竹中掺入不同用量吊白块的LDA方法分析见图10。

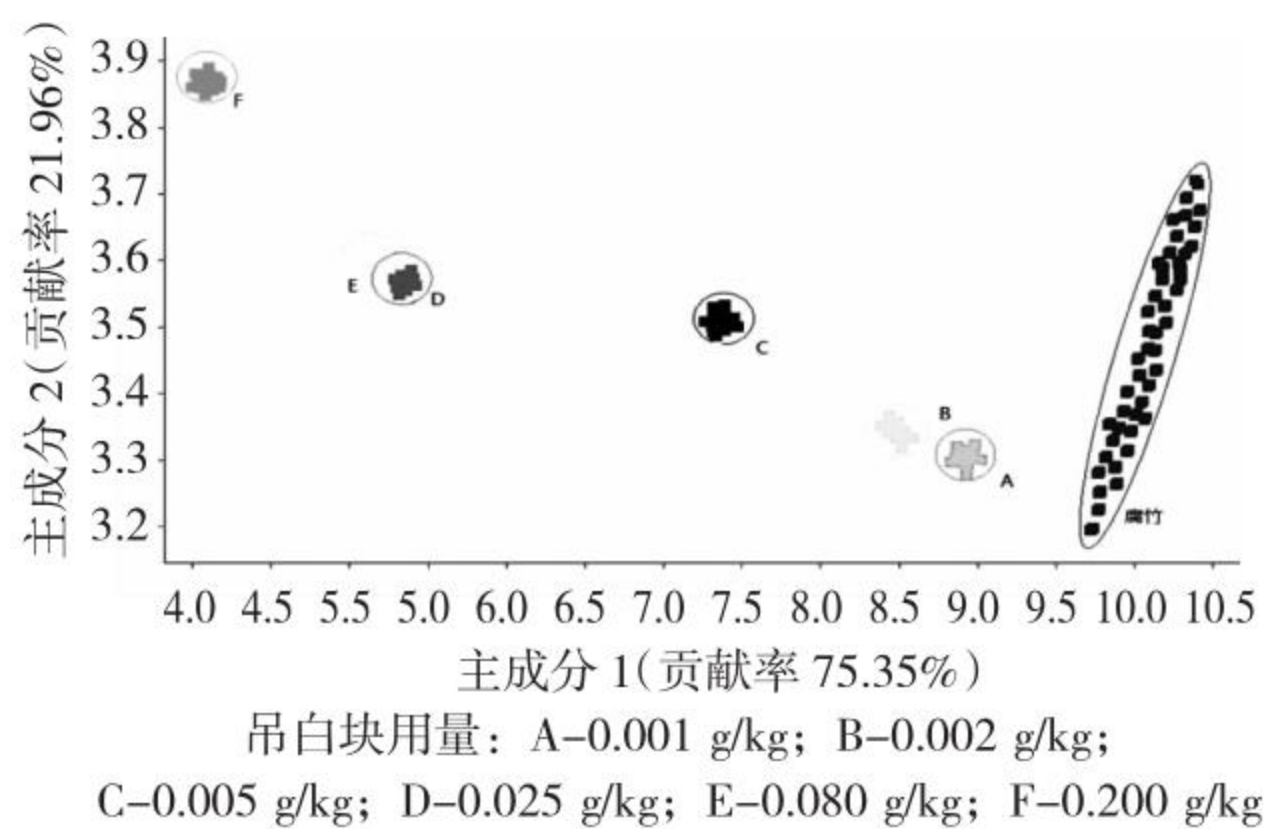


图9 电子鼻对腐竹中掺入不同比例吊白块的PCA方法分析

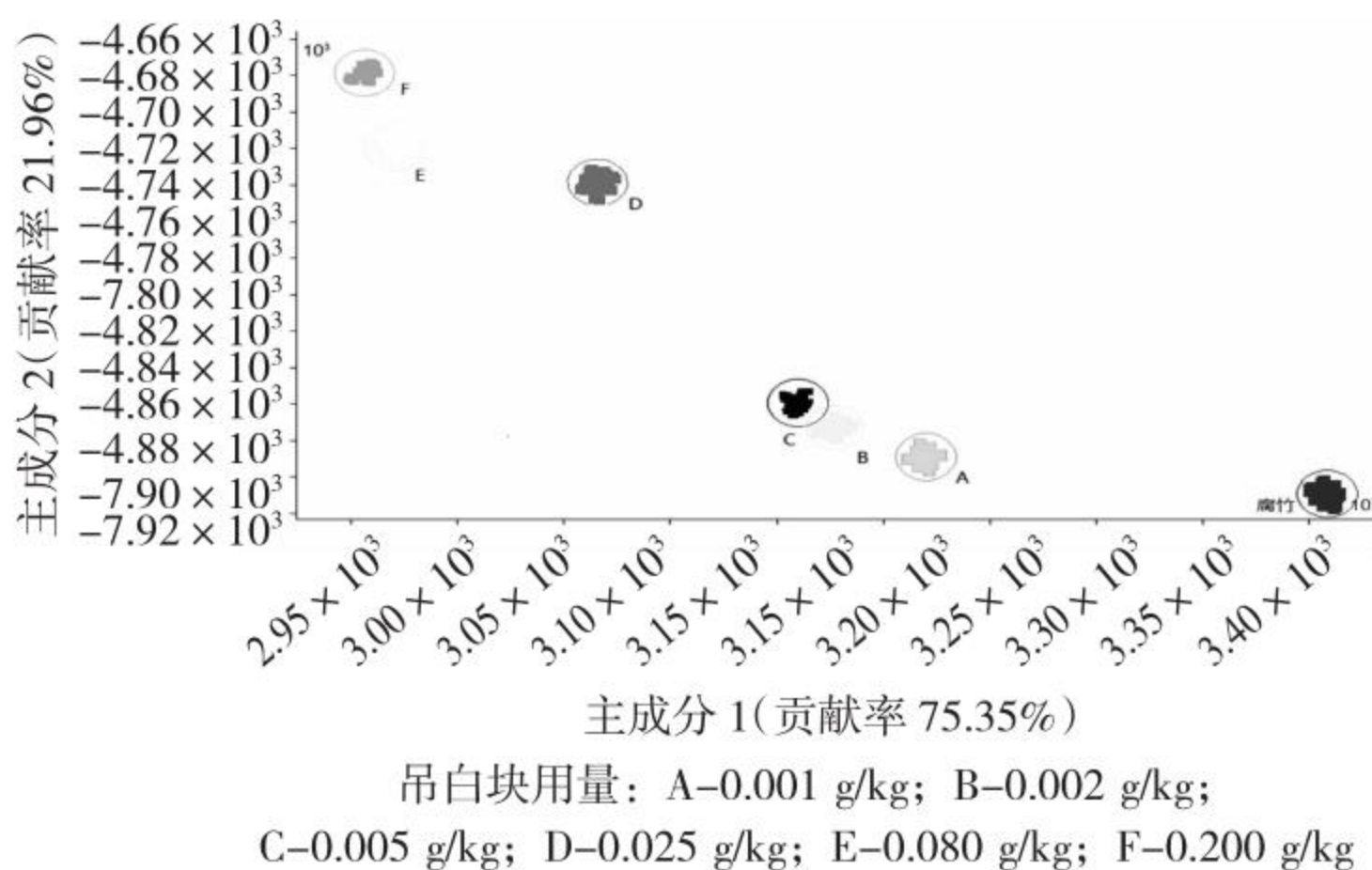


图10 电子鼻对腐竹中掺入不同比例吊白块的LDA方法分析

由图9和图10可知,在PCA和LDA分析图中,腐竹中添加不同用量吊白块的主成分1和主成分2的总贡献率都达到了97%以上,说明电子鼻信息能够反映样品的原始数据的特征向量指标信息。

将用量分别为0.001 g/kg (A)、0.002 g/kg (B)、0.005 g/kg (C)、0.025 g/kg (D)、0.080 g/kg (E)和0.200 g/kg (F)的吊白块掺入粉碎后(过60目筛)的腐竹中,腐竹样品和掺入不同用量的吊白块的电子鼻信号响应值数据点在PCA分析图中区分明显。在PCA分析中,掺入的吊白块用量越多,电子鼻的信号响应距离腐竹空白样品的距离越远,且具有一定的线性特征。值得注意的是,当用量为0.001 g/kg的吊白块(A)和0.002 g/kg的吊白块(B)及用量为0.025 g/kg的吊白块(D)和0.080 g/kg的吊白块(E)时,其间的距离较近,可能会影响定量的准确性,但对于掺伪鉴别而言,其准确性基本不受影响。

在LDA分析图(图10)中,腐竹样品同样可以明显地将掺入不同用量吊白块的样品区分开来,A,B,C和D,E,F成为相对独立的2个部分,对于定量的准确性,PCA更有优势;此外,以横坐标(主成分1)为参照,A,B和C距离腐竹较近,区分度也不及LCA分析方法。通过上述比较可知,对腐竹中掺入不同用量吊白块的分析,PCA分析方法优于

LDA分析方法。

1.7 实际样品测定

利用上述试验条件对市面上所售小麦粉及腐竹样品进行了检测,除添加后的样品有检出外,其余小麦粉样品均未检出(吊白块用量均 <0.10 mg/kg),与电子鼻筛查后的结果一致,说明使用电子鼻检测小麦粉及腐竹样品中的吊白块的方法可行。

2 结论

通过电子鼻传感器技术对市售小麦粉及腐竹等样品掺入不同用量吊白块进行分析鉴别,经PCA以及LDA分析可知,PCA及LDA分析法均可以有效对掺入吊白块的小麦粉及腐竹等样品进行检测,但是PCA在定量方面的准确性优于LDA分析方法。同时,采用离子色谱法对吊白块进行检测,并与电子鼻鉴别的准确性进行对比,结果可知电子鼻由于对样品不需要进行任何预处理,和色谱法相比较,可以实现快速有效检测。因此,电子鼻技术可以作为一种快速简便的检测技术,应用到小麦粉及腐竹等样品掺入吊白块的检测中。

参考文献:

- [1] 冯婧媛. 食品中添加吊白块的危害及检测方法[J]. 保鲜与加工, 2011, 11(4): 43-47.
- [2] 徐建华. 吊白块: 藏着危害的漂白剂[N]. 中国质量报, 2011-05-12(02).
- [3] 周颖, 朱伟, 杜琰琰, 等. 吊白块急性毒性作用研究[J]. 癌变. 畸变. 突变, 2007(5): 416-417.
- [4] 奇云. 制造“白色恐怖”的黑手: 非法食品添加剂吊白块[J]. 家庭医学(下半月), 2012(6): 51.
- [5] 杜利敏, 苏永恒, 张榕杰, 等. 盐酸副玫瑰苯胺法直接测定食品中甲醛次硫酸氢钠的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(4): 834-836.
- [6] 冯建文. 高效液相色谱法测定豆制品(腐竹)中吊白块的含量[J]. 职业技术, 2016, 15(6): 1-4.
- [7] 史立学. 离子色谱检测食品中的吊白块、氢氰酸和甜蜜素的方法研究[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2013.
- [8] 贾茹. 电子鼻对羊奶中的蛋白质掺假及多组分混合掺假的识别研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2017.
- [9] 郭美娟, 柴春祥, 鲁晓翔. 食品工业中电子鼻模式识别算法及其应用[J]. 食品工业, 2013, 34(4): 167-169.
- [10] 崔瑶. 基于电子鼻的特征提取及模式分类方法研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- [11] 姜水. 基于电子鼻技术的山核桃内部品质快速无损检测方法的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [12] 赵秀洁. 基于气味判别“红颜”草莓采后品质的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
- [13] 刘阿静, 王娟, 王波, 等. 基于电子鼻与多元统计分析鉴别当归产地的研究[J]. 质量安全与检验检测, 2022(6): 73-77. ◇