

文章编号:1673-2383(2019)06-0065-05
网络出版网址:<http://kns.cnki.net/kems/detail/41.1378.N.20191224.2120.022.html>
网络出版时间:2019-12-25 07:00

基于电子舌的大豆分离蛋白苦味分析与评价技术研究

芦建超¹, 惠延波^{1*}, 胡晓利², 布冠好²

(河南工业大学 1. 电气工程学院; 2. 粮油食品学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 使用法国 Astree 电子舌对大豆分离蛋白的苦味进行分析研究。利用主成分分析(PCA)和判别因子分析(DFA)对采集到的味觉信息进行定性分析, 基于偏最小二乘法和 RBF 神经网络建立苦味定量预测模型。结果表明: 主成分分析和判别因子分析均可判别配方的苦味程度, RBF 神经网络预测模型预测集的 RMSE 为 0.010 和 0.007, 偏最小二乘预测模型预测集的 RMSE 为 0.035 和 0.093。表明采用 RBF 神经网络建立的预测模型预测效果更好, 研究结果为大豆分离蛋白苦味评价体系提供了一种全新的方法。

关键词: 大豆分离蛋白; 电子舌; 苦味; 主成分分析; 判别因子分析; 偏最小二乘法; RBF 神经网络

中图分类号: TS207.3

文献标志码: B

0 引言

大豆分离蛋白具有功能性、营养性和经济性, 广泛应用于食品及其他行业中^[1], 但大豆分离蛋白是八大食物过敏原之一, 会对过敏反应人群造成危害^[2]。按照传统方法通过完全不食用大豆制品来避免过敏反应的发生通常不可行。研究发现, 经超声波、超高压、高压均质处理酶解的大豆分离蛋白会降低大豆分离蛋白的抗原性, 从而提高脱敏效果^[3-6]。大豆分离蛋白酶解过程中会引入许多不良味道, 特别是苦味^[7]。目前苦味评价主要采用传统的感官评价^[8], 但感官评价存在主观性, 对准确度和重复性等方面的把握有所欠缺^[9]。近年来, 电子舌作为一种能快速检测味觉品质的新技术, 可以对复杂样品最基本的酸、甜、苦、辣、咸味觉评价指标进行快速的味觉检测分析^[10-12]。

作者采用法国 Alpha MOS 公司 Astree 电子舌采集配方溶液信号^[13], 利用 PCA 和 DFA 进行定性分析, 结合偏最小二乘法和 RBF 神经网络建立苦味定量预测模型。

1 材料与方法

1.1 试验材料

大豆分离蛋白: 河南省鲲华生物技术有限公司; 碱性蛋白酶: 北京索莱宝科技有限公司; 奎宁: 西安天宝生物科技有限公司。

配制不同质量浓度 (1 g/mL、2 g/mL、4 g/mL、8 g/mL、16 g/mL、32 g/mL) 的奎宁溶液作为苦味标准液, 大豆分离蛋白配方见表 1。

1.2 仪器与方法

使用法国 Alpha MOS 公司 Astree 电子舌采集配方的味觉信息。它由一个 16 位自动进样器、安装在 Ag/AgCl 参比电极上的 7 根具有交叉敏感性的传感器阵列(ZZ、JE、BB、CA、GA、HA 和 JB)、信号采集模块以及模式识别系统组成。电子舌模拟人类的感觉器官舌头对待测样品进行分析、识别和判断。每根传感器对不同样品吸附溶液分子的灵敏度不同, 表现出不同的电位

收稿日期: 2019-06-12

基金项目: 河南省科技厅自然科学项目(182102210089)

作者简介: 芦建超(1995—), 女, 吉林吉林人, 硕士研究生, 研究方向为粮油食品检测技术与装置。

*通信作者: 惠延波, 教授, E-mail: huiyb@haut.edu.cn

表 1 试验配方

Table 1 Experiment formula

配方	条件
1	质量分数为 4% 的大豆分离蛋白溶液
2	超高压处理的质量分数为 4% 的大豆分离蛋白溶液
3	超声波处理的质量分数为 4% 的大豆分离蛋白溶液
4	高压均质处理的质量分数为 4% 的大豆分离蛋白溶液
5	碱性蛋白酶酶解处理的质量分数为 4% 的大豆分离蛋白溶液
6	超高压和碱性蛋白酶酶解处理的质量分数为 4% 的大豆分离蛋白溶液
7	超声波和碱性蛋白酶酶解处理的质量分数为 4% 的大豆分离蛋白溶液
8	高压均质和碱性蛋白酶酶解处理的质量分数为 4% 的大豆分离蛋白溶液

变化,根据电位变化分析溶液的味觉特性。

试验开始前,为了使结果更准确,需要对电子舌进行调试,主要包括活化、初始化、校准和诊断等环节。试验开始时,将待测液倒入电子舌专用烧杯中,按照待测液-清洗液-待测液的顺序交替摆放在电子舌自动进样器上,样品数据采集时间默认为 120 s,每种样品重复采集 10 次,为了得到稳定和准确的试验数据,同时也为了减少误差,去除第 1 次和最后 1 次采集到的数据,用中间 8 个数据进行后续处理。

1.3 数据处理方法

使用 PCA 和 DFA 对采集到的 8 种配方的味觉信息进行定性分析,同时采用感官分析的方法评价 8 种配方的苦味程度。建立偏最小二乘回归模型和 RBF 神经网络模型进行定量分析,根据预测集的 RMSE(均方根误差)评价模型效果。

2 结果与分析

2.1 传统感官评价

为了比较 8 种配方的苦味程度,选取 20 名对苦味敏感的感官评价员,对 8 种配方进行品尝,根据表 2 的评价标准进行评价。20 名感官评价员在评价之前不可食用有刺激性气味的食品,身上也不可涂抹带有任何味道的香水,在评价前先用清水漱口,再品尝样品,如此重复 3 次,最后将 3 次评分结果取平均值。

配方 1—配方 8 的苦味得分分别为 3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.1、4.3、4.4。由评分结果可知,8 种配方苦味差异不大,苦味均可以接受,8 种配方苦味得分近似呈线性分布。

表 2 苦味评价标准

Table 2 The criteria for bitterness evaluation

评分	评分标准
0~2	无苦涩味,无异味感,口感细腻
>2~4	稍有苦涩味,可以接受
>4~6	苦涩味适中,勉强可以接受
>6~8	苦涩味明显,有点不能接受
>8~10	苦涩味强烈,不能接受,口感粗糙

2.2 传感器的选择

使用 Astree 电子舌采集品品味觉信息,图 1 为 7 根传感器对配方 1 的响应强度。由图 1 可见,传感器 JE 的电压响应强度最高,ZZ 与 BB 的电压响应强度接近,HA 的电压响应强度最低,最不敏感。

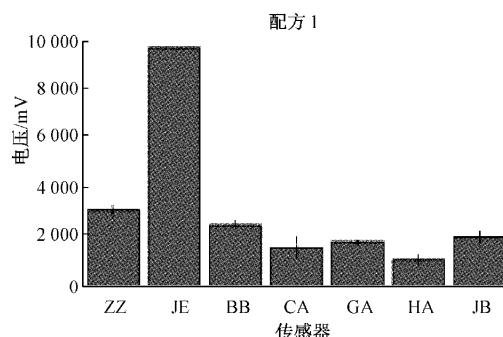


图 1 7 根传感器对配方 1 的响应强度

Fig.1 The response strength of 7 sensors of formula 1

表 3 为 7 根传感器在 8 种配方中的相对标准偏差。由表 3 可知,传感器 JE、ZZ、BB、GA 对 8 种配方的相对标准偏差均小于 6%,传感器 CA、HA、JB 的相对标准偏差 $6\% < RSD < 30\%$ 。表明传感器 CA、HA、JB 会影响试验结果,造成较大偏差。

表 3 7 根传感器在 8 种配方中的相对标准偏差

Table 3 The relative standard deviations of 7 sensors in 8 formulas %

配方	ZZ	JE	BB	CA	GA	HA	JB
1	5.445	0.049	5.935	28.240	5.020	19.950	11.508
2	5.320	0.056	5.333	29.044	4.512	12.780	7.886
3	4.475	0.052	5.095	29.451	4.209	11.499	6.088
4	3.416	0.049	4.518	29.612	3.998	8.987	23.396
5	4.978	0.050	5.073	28.792	3.570	9.264	6.429
6	3.923	0.052	4.751	29.023	3.316	7.568	16.998
7	3.858	0.047	4.573	29.059	3.100	7.432	4.937
8	3.511	0.049	4.353	29.050	2.879	7.434	21.911

剔除判别能力较弱的传感器,选择判别能力强的传感器,以增强试验的准确性。故选用传感

器 JE、ZZ、BB 和 GA 分析 8 种配方的味觉信息。

2.3 主成分分析和判别因子分析

主成分分析(PCA)是一种降低数据集维数的多元统计方法, 它在不丢失任何信息的前提下, 对采集到的数据进行降维处理和数据转换, 据此把多个相关性很高的变量归结为几个不相干变量或相关性很低的变量。主成分分析散点图上的散点代表样品, 散点之间的距离代表样品间的差异性与亲疏性, 主成分贡献率越大, 表

包含更多数据信息。

判别因子分析(DFA)是一种通过重新组合原始变量信息来优化区分的分类技术, 它根据相关性大小把数据分组, 且不改变原有变量, 使不同类数据组间距离最大的同时, 保证同类数据组内差异最小, 使各个组间的重心距离最大^[14-15]。

选用奎宁作为苦味标准液对 8 种配方进行试验, 所得结果分别用 PCA 和 DFA 进行分析。

选择传感器 JE, PCA 和 DFA 分析结果见图 2。

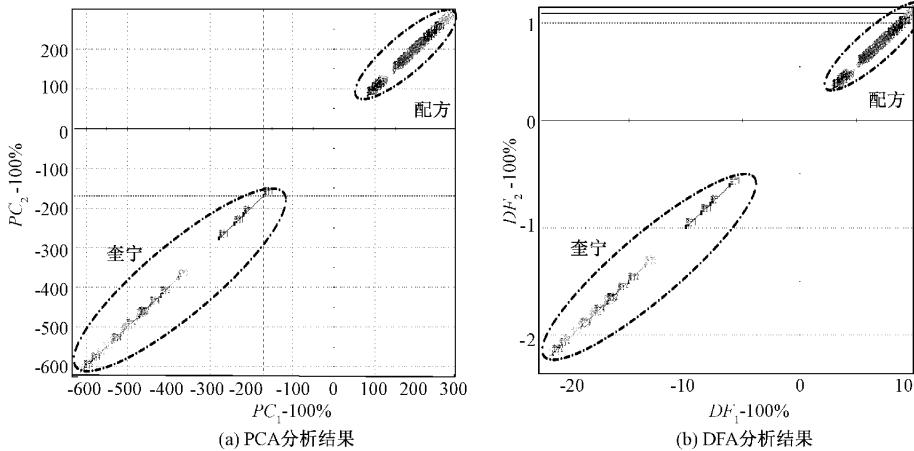


图 2 传感器 JE 的 PCA 和 DFA 分析结果

Fig.2 PCA and DFA results of sensor JE

由图 2 可知, 两个主成分 PC_1 、 PC_2 以及判别因子 DF_1 、 DF_2 贡献率都近似为 100%, 奎宁溶液与配方溶液近似分布在过原点的一条直线上, 难以区分配方苦味程度。原因在于试验只选择了灵敏度最高的传感器 JE, 存在偶然性, 不

具有代表性。虽然可以简化试验步骤, 但试验结果并不理想, 因此, 试验尽量不要单独选用一根传感器。

选择传感器 JE、ZZ、BB、GA, PCA 和 DFA 分析结果见图 3。

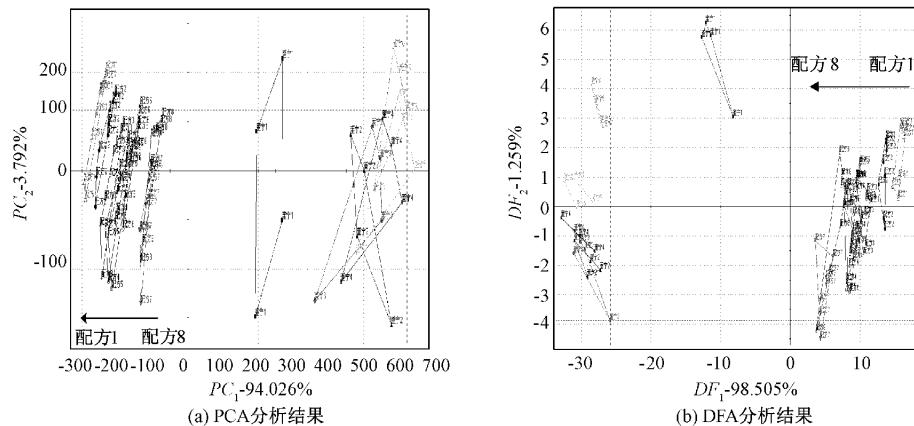


图 3 传感器 JE、ZZ、BB 和 GA 的 PCA 和 DFA 分析结果

Fig.3 PCA and DFA results of sensors JE, ZZ, BB and GA

由图 3 可知, 主成分 PC_1 、 PC_2 贡献率分别为 94.026% 和 3.792%, 判别因子 DF_1 、 DF_2 贡献率分别为 98.505% 和 1.259%, 总贡献率近似为

100%。奎宁溶液与配方溶液的落点分居于 y 轴两侧, 表明配方溶液与奎宁溶液区分度高。奎宁溶液与配方溶液组间距离较远, 表明 8 种配方溶

液苦味不明显。8 种配方溶液组内离散程度较小,表明各配方之间苦味差异性小。

PCA、DFA 显示一致的苦味评价结果。因此,PCA 和 DFA 均可鉴别配方的苦味程度。

2.4 PLS 建模及预测

偏最小二乘法(PLS)是一种多因变量对多自变量的多元统计方法^[16]。PLS 的基本步骤是:选取合适的自变量 x 与因变量 y 并做数据标准化处理,分别在 x 和 y 中提取 t 和 u ,使 t 和 u 相关程度最大的同时,使它们尽可能多地携带原始信息,建立回归方程,如果回归方程可以达到满意的精度,则算法终止;否则,利用残余信息进行第二次成分提取,如此循环下去,直到得到一个满意的精度为止。试验共有 8 种配方,每种配方测量 10 次,取中间 8 个数据作为数据样本,因此有 64 个数据样本,每组样品随机选取 4 个数据共 32 个样本作为建模集,剩下的 32 个样本作为预测集,用于验证模型的准确性。

建立 PLS 大豆分离蛋白苦味预测模型,以 4 根优化后传感器电压响应值作为自变量,以感官评分值作为因变量构建 PLS 模型。得回归方程:

$$y = 66.6953 - 0.0041s_1 - 0.0053s_2 + \\ 0.0004s_3 - 0.0001s_4,$$

式中: y 为电子舌苦味预测值; s_1, s_2, s_3, s_4 分别为传感器 ZZ、JE、BB、GA 电压响应值。

再以主成分分析前 4 个 PC 作为自变量,以感官评分值作为因变量构建 PLS 模型。得回归方程:

$$y = 3.848 + 0.0006PC_1 - 0.0014PC_2 + \\ 0.0627PC_3 + 0.644PC_4,$$

式中: y 为电子舌苦味预测值; PC_1, PC_2, PC_3, PC_4 分别为主成分 1、2、3、4 的值。

在所建立的偏最小二乘模型中, P ($P = 0.000 < 0.05$), 表明此模型的回归方程具有显著意义。以 4 根优化后传感器电压响应值构建 PLS 预测模型,在预测集中,实际值与预测值之间的 R 为 0.969, $RMSE$ 为 0.035, 实际值与预测值有较好的相关性,预测效果较好。以主成分分析前 4 个 PC 构建 PLS 预测模型,实际值与预测值之间的 R 为 0.334, $RMSE$ 为 0.093, 实际值与预测值相关性较低,预测效果较差。

针对预测结果,以 4 根传感器电压响应值为输入量构建的模型预测效果更好。

2.5 RBF 建模及预测

RBF 神经网络具有结构简单、学习速度快、逼近精度高等优势^[17]。目前 RBF 预测模型是应用最广泛的预测模型^[18]。RBF 是一种包含输入层、隐含层、输出层的 3 层网络。在 RBF 神经网络结构中,输入层的节点数由实际问题特征参数决定;隐含层节点数不固定,根据 k 均值聚类算法确定重叠系数和节点数,隐含层对输入层做非线性变换,通常采用高斯径向基函数作为激活函数;输出层是线性函数,只有一个输出量^[19]。

本次试验重叠系数选取范围为 1~3,隐含层节点数选取范围为 4~15。建立两个 RBF 神经网络模型,其中建模集有 32 个样本,预测集有 32 个样本。输入层节点数都为 4,分别对应 4 根传感器电压响应值和前 4 个 PC 值,隐含层节点通过自身学习确定最优节点数,输出层输出配方的苦味得分。预测结果表明,随着重叠系数的增加,建模集与预测集的 $RMSE$ 逐渐减小,因此最终确定重叠系数为 3。随着隐含层节点数的增加, $RMSE$ 逐渐减小,但隐含层节点数增加到一定值之后, $RMSE$ 逐渐增大,由此确定最佳隐含层节点数为 9。在 4-9-1 结构中,4 根优化后传感器电压响应值预测集的 $RMSE$ 和 R 分别为 0.010 和 0.987,前 4 个 PC 预测集的 $RMSE$ 和 R 分别为 0.007、0.913。 $RMSE$ 小于 PLS 预测模型的 0.035、0.093, R 均大于 PLS 预测模型的 0.969、0.334,说明 4 根传感器电压响应值与前 4 个 PC 作为输入参数建立的 RBF 预测模型预测值更接近真实值,预测效果较好。

综上所述,为了得到更好的预测效果,采用 RBF 神经网络预测模型预测配方的苦味值。

3 结论

本文采用法国 Astree 电子舌对 8 种不同条件下大豆分离蛋白的苦味进行分析,采用主成分分析、判别因子分析、偏最小二乘法和 RBF 神经网络对采集到的数据进行分析。结果表明,PCA 与 DFA 显示的结果一致,均可鉴别配方的苦味程度;经超声波、超高压、高压均质、酶解处理的大豆分离蛋白苦味相近,经超声波、超高压、高压均质处理酶解的大豆分离蛋白苦味程度较高,勉强可以接受;RBF 神经网络预测模型的预测效果比 PLS 预测模型的预测效果好,预测结果与感官评价得分结果一致。试验结果为大豆分离蛋白苦

味特性检测评价提供了一种新方法。

参考文献:

- [1] 李玉珍,肖怀秋,兰立新.大豆分离蛋白功能特性及其在食品工业中的应用[J].中国食品添加剂,2008(1):121-124,109.
- [2] 赵小明.大豆过敏原检测研究[J].现代食品,2018(20):53-55.
- [3] 邓涵,祖琴琴,朱杰瑞,等.超声处理对大豆7S蛋白潜在致敏性的影响[J].食品科学,2017,38(5):32-37.
- [4] 胡晓利,布冠好.高压均质与酶法联合改性对大豆蛋白抗原性及结构的影响[J].河南工业大学学报(自然科学版),2018,39(6):29-35.
- [5] 赵益菲,布冠好,陈复生.超高压对大豆球蛋白抗原性及结构的影响[J].食品科学,2018,39(17):92-97.
- [6] 胡晓利,布冠好,张晓旭.大豆蛋白过敏原及常见脱敏方法研究进展[C]//中国食品科学技术学会第十五届年会论文摘要集.2018.
- [7] 潘进权.蛋白酶脱除大豆蛋白水解物苦味的研究进展[J].食品研究与开发,2011,32(5):167-171.
- [8] 关为,田呈瑞,陈卫军,等.电子舌在绿茶饮料区分辨识中的应用[J].食品工业科技,2012,33(13):56-59.
- [9] 赵童瑶,尹海波,李旭,等.基于电子舌技术对不同来源龙胆的苦味与品质相关性研究[J].中国现代中药,2018,20(9):1068-1073.
- [10] 王俊魁,杨帆,包斌.结合感官评价与电子舌技术评价不同品牌韭菜花酱[J].中国调味品,2013,38(11):77-80.
- [11] GIL L, BARAT J M, ESCRICHÉ I, et al. An electronic tongue for fish freshness analysis using a thick-film array of electrodes [J]. Microchimica Acta, 2008, 163: 121-129.
- [12] HARTY ÁNI P, DALMADI I, CSERHALMI Z, et al. Physical-chemical and sensory properties of pulsed electric field and high hydrostatic pressure treated citrus juices [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2011, 12(3): 255-260.
- [13] 惠延波,白薇薇,樊留强,等.基于电子舌技术的有机低钠盐配方呈味特性研究[J].中国调味品,2017,42(5):107-110,118.
- [14] 杨天意,蒋云升,吴鹏,等.电子舌对果酱的区分识别研究[J].中国调味品,2018,43(8):114-117.
- [15] 鲁小利,蔡小庆,刘淑艳.电子舌在黄酒检测中的应用[J].酿酒科技,2015(1):82-85.
- [16] 韩嫣然.基于偏最小二乘回归法的城市水资源承载力影响因子研究[J].地下水,2019,41(1):156-157,186.
- [17] 蔡逸伦,阳富强,刘晓霞.硫化矿石自然灾害预警的RBF神经网络模型及应用[J].有色金属工程,2019,9(7):72-78.
- [18] 王哲,张国营,王瑞,等.基于模糊控制与RBF-NN的电动汽车充电站短期负荷预测模型研究[J].黑龙江电力,2019,41(3):206-210.
- [19] 郑剑锋,焦继东,孙力平.基于神经网络的城市内湖水华预警综合建模方法研究[J].中国环境科学,2017,37(5):1872-1878.

(下转第79页)

Laboratory Population Life Table of *Tribolium castaneum* at Different Temperatures

LYU Jianhua, GU Chengcui, SHI Ya, KANG Yulong

(School of Food Science and Technology, Engineering Research Center of Grain Storage and Security
of Ministry of Education, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Laboratory population life table of *Tribolium castaneum* was investigated at ambient temperature (indoor temperature, as a control), 25, 30, and 35 °C, and relative humidity (75±5)%. The results showed that *T. castaneum* could normally complete the whole generation (from egg to adult) development process at the tested temperature range, and the higher the temperature, the shorter the developmental duration of each insect state. At the ambient temperature, 25, 30, and 35 °C, hatching rates of *T. castaneum* eggs were very high; the larvae usually molted 6~7 times, and death generally occurred at young larval stage; pupae could normally emerge into adults; the developmental duration of a complete generation was 30.7, 38.5, 31.7, and 25.0 d respectively, and the population trend indices reached 54.9, 37.6, 38.1, and 65.6, indicating a significantly increasing trend.

Key words: *Tribolium castaneum*; life table; growth development; temperature

(上接第 69 页)

Study on Bitterness Analysis and Evaluation of the Isolated Soybean Protein Using Electronic Tongue

LU Jianchao¹, HUI Yanbo¹, HU Xiaoli², BU Guanhao²

(1.School of Electrical Engineering; 2.School of Food Science and Technology,
Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The bitterness of the isolated soybean protein was analyzed using Astree electronic tongue. Principal component analysis (PCA) and discriminant factor analysis (DFA) were used for qualitative analysis of the acquired taste information. Based on partial least squares and RBF neural network, the quantitative prediction model of bitterness was established. The results showed that both principal component analysis and discriminant factor analysis could be used to determine the bitterness degree of the formula. RMSE of RBF neural network prediction model were 0.010 and 0.007, respectively; and RMSE of partial least square prediction model were 0.035 and 0.093, respectively. The results showed that the prediction model established by RBF neural network was very effective. The results also provided a new method for the bitterness evaluation system of the isolated soybean protein.

Key words: isolated soybean protein; electronic tongue; bitterness; principal component analysis; discriminant factor analysis; partial least squares; RBF neural network