基于电子舌技术的大豆肽区分及苦味评价

惠延波,樊留强*,陈复生,牛群峰,王 莉,贾 芳
(河南工业大学,河南郑州 450001)

摘 要:本文对大豆分离蛋白在风味蛋白酶五种不同酶解时间下制取的大豆肽溶液进行区分和苦味评价。采用法国ASTREE电子舌传感器采集大豆肽溶液的味觉信息,基于判别因子分析法(DFA)对大豆肽溶液进行定性分析;基于偏最小二乘法与RBF神经网络分别建立苦味得分的定量预测模型。结果显示DFA对不同大豆肽样品的区分效果好,区分指数DI=100,并能准确对未知样品进行呈味预测,识别率为100%;采用偏最小二乘法模型时的建模集和预测集的RMSE分别为2.47%、6.81%,采用RBF神经网络模型时的RMSE分别为0.81%、3.37%,表明采用RBF模型的预测效果比偏最小二乘法好。研究结果可为后续大豆肽产品的呈味特性研究提供一种新的方法途径。

关键词:大豆肽,电子舌,苦味,判别因子分析法(DFA),偏最小二乘法,RBF神经网络

Discrimination and bitter flavor characteristics assessments of soybean peptide by intelligent electronic tongue

HUI Yan-bo,FAN Liu-qiang*,CHEN Fu-sheng,NIU Qun-feng,WANG Li,JIA Fang
(Henan University of Technology,Zhengzhou 450001,China)

Abstract:In this paper,the discrimination and bitter flavor characteristics assessments of five different samples was studied. The taste information of soybean peptide solution was collected by the French ASTRESS electronic tongue sensor and the method of DFA was applied to do qualitative analysis of the solution. The relationship between the sensor response value and bitter taste score was analyzed and two qualitative prediction modes was established based respectively on the methods of RBF and partial least squares. The results showed that the method of DFA had a good discrimination of different soybean peptide samples with 100 distinction index and accurately predicted the taste of unknown samples with 100% recognition rate. The RMSE based on partial least squares of modeling and prediction sets were 2.47% and 6.81% respectively while the model based on the methods of RBF were 0.81% and 3.37%. It showed that the model based on RBF did better in the prediction than the model based on partial least squares and the results might provide a way to the follow-up study of the flavor characteristics of soybean peptide product.

Key words:soybean peptide;electronic tongue;bitter asses;DFA;partial least squares;RBF neural network
中图分类号:TS201.1 **文献标识码**:A **文 章 编 号**:1002-0306(2016)08-0097-04
doi:10.13386/j.issn1002-0306.2016.08.011

大豆肽作为大豆蛋白的水解产物,比蛋白质更易消化吸收,且过敏性和抗原性较低[1]。大豆肽是目前研究大豆蛋白的热点,主要集中在大豆肽的理化特性和生理活性、酶解工艺、分离纯化、苦味产生机理及脱苦工艺[1-5]而利用电子舌技术来定量评价大豆肽苦味感官特性还未见相关报道。酶水解法是目前较常用的生产大豆肽的方法,而在酶解过程中会产生苦味,目前对苦味的判定主要采用感官评价法,但其结果不够客观准确,易受外界环境、评价者自身因素的干扰。电子舌作为一种能快速检测味觉品质的新技术,可以对样品进行味觉的量化,克服感官评价易受主观影响的不足,具有重复性、高灵敏性、可靠性等优势。目前,电子舌在饮料、酒类、食用油、污水、医药、肉类等方面得到了广泛的应用研究[6-10],利用电子舌来对大豆肽的苦味进行检测、评价等方面的研究较少。本文采用法国Alpha MOS公司ASTREE电子舌的电势型味觉传感器来采集溶液信号,对大豆肽溶液苦味特性进行定性和定量分析评价。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

大豆肽样品 自制;大豆分离蛋白 购自河南省鲲华生物技术有限公司;风味蛋白酶(酶活力为

收稿日期:2015-07-27
作者简介:惠延波(1964-),男,教授,研究方向:制造业信息化、粮油食品检测技术与装置,E-mail:huiyb@haut.edu.cn。
* **通讯作者**:樊留强(1990-),男,在读硕士研究生,研究方向:粮油食品检测技术与装置,E-mail:18037800946@163.com。

2.8×10^4 U/g) 诺维信公司；奎宁 天津市科密欧化学试剂有限公司。

ASTREE电子舌分析仪 法国Alpha MOS公司。

1.2 实验方法

1.2.1 大豆肽样品的配制 取五份等量的底物浓度为5%的溶液在90 ℃水浴10 min，然后冷却至50 ℃，在pH7.0、酶用量5%条件下分别水解0.5、1、2、3、4 h，然后在90 ℃水浴10 min，在4000 r/min条件下离心10 min，取上清液获得五种大豆肽样品。

1.2.2 数据采集 本文采用法国ASTREE电子舌分析仪采集溶液信息，它由16位自动进样器、传感器阵列、数据采集和控制器、模式识别软件等部分组成。传感器阵列由7根具有交叉敏感性的传感器(ZZ、JE、BB、CA、GA、HA 和JB)和1个Ag/AgCl参比电极组成。数据采集前，电子舌系统需完成自检、初始化、校正和诊断等环节，环境温度控制在25 ℃左右[11]。将待测样品放在电子舌下进行数据采集，待测液和清洗液交替进行检测。样品数据采集时间设为120 s，取最后3 s的值作为每个样本的测量数据。为减少测量误差每个样品重复采集10次，取后6次测量的各传感器响应值作为样本数据进行后续处理。实验中共有5种样品对应五种酶解时间下的大豆肽，每种样品下获得15个样本数据因此共有90个样本数据。从90个样本中随机选取60作为校正集，用于建立校正模型，剩余30个作为预测集，用于验证模型性能。

1.3 数据处理

利用电子舌采集的传感器数据，采用判别因子分析法(DFA)对5种样品进行区分，检验区分效果；分别采用PLS和RBF神经网络方法建立电子舌大豆肽苦味的定量评价模型，并比较结果。在模型的建立过程中采用建模集的相关系数、建模集均方根误差和预测集的相关系数、预测集均方根误差评价模型效果[11]。

2 结果与分析

2.1 感官评价

感官评价是通过人体的视觉、嗅觉、触觉、味觉和听觉并结合科学的方法对食品进行定性、定量的测量和分析，以获取产品感官性质的重要而有价值的信息。感官评价方法简便易行，但属于一种主观评价的方法，容易受主观影响和外界干扰。本文首先对大豆肽的苦味特性进行人工感官评价，然后再研究电子舌仪器进行感官分析。本实验从对苦味敏感的专业人员中选取10位感官评价员(5男5女)进行感官评价，每次品尝之后，需要用清水漱口，再进行下一次品尝。最后，将与其口味接近的奎宁标准液浓度对应的分值记为此溶液的得分。之后取10位评价人员的平均分为苦味评定分数。以奎宁的作为评分标准，评分标准见表1。表2为风味蛋白酶不同水解时间下的苦味得分值。

表1 奎宁标准评分表

Table 1 Standard grade form of quinine basic liquid

奎宁浓度(5×10^{-5} g/mL)	苦味描述	分数
1	不苦	0
2	微苦	2
4	中度苦	4
8	较苦	6
16	苦	8
32	很苦	10

表2 不同水解时间下的苦味得分值

Table 2 Bitter taste score of five different samples

酶解时间(h)	0.5	1	2	3	4
苦味得分值	1.2±0.14	3.5±0.22	5.2±0.35	6.3±0.36	5.0±0.27

2.2 DFA区分

DFA是研究样品所属类型的一种统计分析方法，即通过重新组合传感器数据来优化区分性的分类技术，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，从而建立判别函数和判别准则，判断样品属于哪一类别[12-13]。首先对正确分类的训练样本集建立DFA模型，然后将未知样品投影到模型图谱上，计算未知样品与模型图谱上的每类样品的中心距离，将未知样品判定为距离最近的那一类[14]。基于判别因子分析法建模，得到五种样品的区分图如图1所示。从DFA二维图中可知DF1与DF2总贡献率达到99.994%，模型区分指数DI=100，5种样品被很好区分开。从5种样品的预测集中分别任意选择1个样本(图中显示为黑色圆点)，根据建立的DFA模型进行区分，结果表明5个未知样本均落在相应的组中，识别率为100%，区分效果良好。

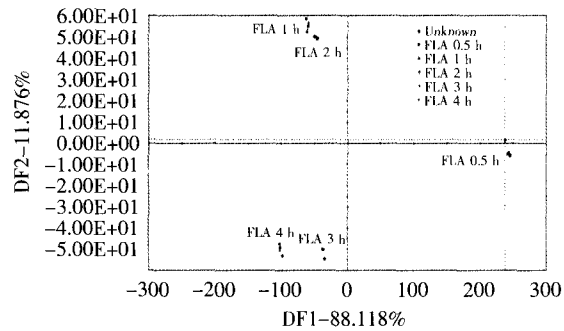

图1 大豆肽不同样品DFA分析图

Fig.1 Result based on the DFA method of different samples

2.3 PLS模型建立及预测

PLS是一种多元统计数据方法，一般在进行PLS建模时，首先对数据进行标准化处理，然后分别在自变量组和因变量组中提取出t和u，使t和u满足：t和u最大程度携带各自数据的变异信息；t和u的相关度最大。提取成分后，利用偏最小二乘回归实施自变量对t的回归和因变量对u的回归，如果回归方程达到满意的精度则算法终止，若不满足则从残余信息中进一步提取成分直到达到满意精度。用PLS建立大豆肽溶液电子舌苦味预测模型，并对电子舌传感器响应值与人工感官评价得分值间的相关性进行研究。以七根传感器的响应信号值为自变量，以感官得分值为因变量构建偏最小二乘模型。建模集为60个样本，验证集为30个样本。结果如图2、图3所示，分别表示建模集、预测集的实际苦味值与预测值的相关图。

回归方程如下：

y=130.099+0.001s1+0.003s2+0.001s3−0.013s4−0.033s5+0.001s6−0.019s7

其中y表示电子舌苦味预测值；s1、s2、s3、s4、s5、s6、s7分别为ZZ、JE、BB、CA、GA、HA、JB传感器响应值。

对于偏最小二乘模型，p (p=0.000)<0.05，表明该模型的回归方程有显著意义，且该模型的建模集中，真实值与预测值之间的相关系数为0.9923，RMSE为2.47%，预测集的相关系数为0.9890，RMSE为6.81%，预测效果较好。

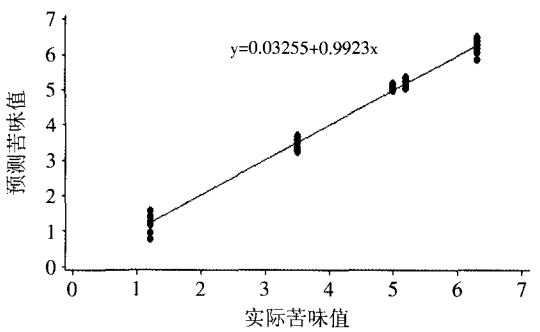

图2 PLS建模集

Fig.2 Result of modeling set

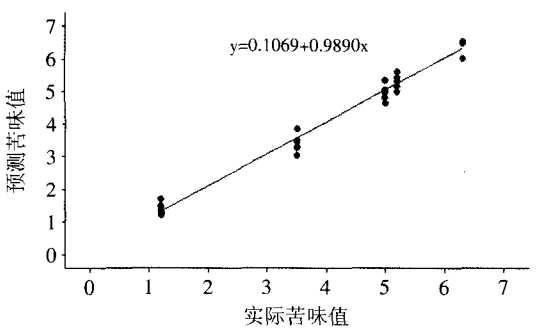

图3 PLS预测集

Fig.3 Result of prediction set

2.4 RBF模型建立与预测

研究径向基神经网络建立大豆肽的电子舌传感器响应值与人工感官得分值间的相关性和预测模型。RBF神经网络是一种局部逼近网络，从理论上可以证明它能以任意的精度逼近任意连续函数，即具有唯一最佳逼近特性、且无局部极小问题[15-16]，广泛应用于短时交通量预测，需水量预测等诸多领域。它是一种3层前向神经网络包含输入层、隐含层、输出层。隐含层节点通过基函数执行一种非线性变化，从而将输入空间映射到一个新的空间，输出层在这个新空间进行线性加权组合。RBF神经网络模型第1层为输入层，输入节点个数由所描述的问题特征而定；第2层为隐含层，采用径向基函数作为网络的激活函数；第3层为输出层，采用线性激活函数。本文的RBF神经网络模型输入层节点为7，对应7根传感器响应值，隐层节点选用高斯径向基函数作为激活函数，隐层节点个数的具体值在网络学习过程中按最优准则确定；输出量只有一个，对应溶液苦味值。

本文采用的是基于K均值聚类的RBF神经网络函数来建立定量的预测模型，其中建模集为60个样本，预测集为30个样本。在建模过程中重叠系数和隐含层个数是影响该模型的主要参数[16]。在不同参数组合下的RBF神经网络模型的均方根误差对比如表3所示。从表3可以看出：当overlap=3时，建模集的RMSE均小于overlap为2时的RMSE，预测效果也较好，因此overlap设为3。当隐含层节点设为15时对应的RMSE最小。经分析对比，本文采用的RBF神经网络结构为7-15-1，数值分别对应输入层、隐含层、输出层。图4为该参数组合下的RBF神经网络模型预测结果。从图4可以看出建模集的相关系数为0.9950，预测集的相关系数为0.9814。综上所述，该模型达到很好的预测效果。

采用RBF神经网络模型的建模集和预测集的RMSE分别为0.81%、3.37%，均小于PLS模型时的2.47%、6.81%；RBF模型建模集相关性为0.9950大于PLS预测集的0.9923，RBF模型和PLS模型预测集相关性分别为为0.9814，0.9890，均大于0.98，相关性较好，因此采用RBF神经网络模型的预测效果要优于PLS模型。

表3 不同参数组合下的RBF神经网络模型的均方根误差

Table 3 RMSE of RBF model with different combinations of parameters

重叠系数(overlap)	2			3		
隐含层节点个数	10	15	25	10	15	25
建模集均方根误差	8.8%	0.9%	3.11%	5.7%	0.81%	1.23%
预测集均方根误差	4.2%	3.5%	7.42%	6.6%	3.37%	4.58%

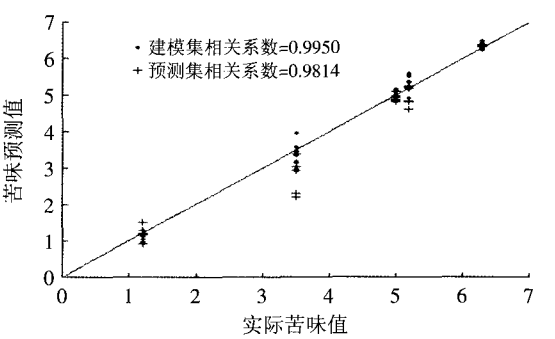

图4 最优参数下RBF神经网络模型预测结果

Fig.4 Prediction result of RBF model with optimal parameters

3 结论

采用法国Alpha M.O.S电子舌对制取的五种不同酶解时间条件下的样品进行苦味特性研究。分别采用DFA模式识别方法和PLS、RBF预测模型对采集的数据进行定性和定量分析，研究表明：采用DFA分析法能够对五种不同的大豆肽样品的呈味特性和味觉相似程度进行定性评价并能对未知样品进行呈味预测；采用RBF神经网络模型的预测效果要优于PLS模型；大豆肽的苦味预测结果与实际感官评价吻合。研究结果为后续大豆肽产品的呈味特性研究提供一种新的方法途径。

(下转第109页)

[J]. Journal of Chinese Pharmaceutical Science,2003,12(1):11-14.
[17] Ma C Y,Harwelkar V R. Thermal analysis of food proteins [J]. J Food Nutr Res,1991,35:317-366.
[18] Hua Y F, Cui S W, Wang Q, et al. Heat induced gelling properties of soy protein isolates prepared from different defatted soybean flours[J]. Food Res Int,2005,38:377-385.
[19] Tang C H, Choi S M, Ma C Y. Study of thermal properties and heat-induced denaturation and aggregation of soy proteins by modulated differential scanning calorimetry[J]. Int J Biol Macromol,2007,40:96-104.
[20] Barth A. Infrared spectroscopy of proteins[J]. BBA,2007,1767(9):1073-1101.
[21] Alexander M, Geoffrey L. Changes in the amide I FT-IR bands of poly-L-lysine on spray-drying from α-helix,β-sheet or random coil conformations[J]. Eur J Pharm Biopharm,2006,62:131-142.
[22] Meng G T, Ma C Y. Characterization of globulin from Phaseolus angularis(red bean)[J]. Int J Food Sci Tech,2002,37:687-695.
[23] Zhao X Y, Chen F S, Xue W T,et al. FTIR spectra studies on the secondary structures of 7S and 11S globulins from soybean proteins using AOT reverse micellar extraction [J]. Food Hydrocolloids,2008,22:568-575.
[24] Nguyen J, Baldwin M A, Cohen F E, et al. Prion protein peptides induce α-helix to β-sheet conformational transitions[J]. Biochem,1995,34:4186-4192.
[25] Rampon V,Robert P,Nicolas N,et al. Protein structure and network orientation in edible films prepared by spinning process [J]. J Food Sci,1999,64:313-316.
[26] Yu Z, Ma C Y, Yuen S N, et al. Raman spectroscopic determination of extent of O-esterification in acetylated soy protein isolates[J]. Food Chem,2004,87:477-481.
[27] Clare M E N,Huang L,Noel T R,et al. Formation of thermally induced aggregates of the soya globulin β-conglycinin[J]. BBA,2001,1547:339-350.
[28] Jackson M, Mantsch H H. Conformation of the peptide hormone somatostatin in aqueous solution and organic solvents [J]. Vib Spectrosc,1992,3:323-326.
[29] Lee H J,Choi C,Lee S J. Membrane-bound α-Synuclein has a high aggregation propensity and the ability to seed the aggregation of the Cytosolic form[J]. J Biol Chem,2002,277:671-678.
[30] Przybycien T M,Bailey J E. Structure-function relationships in the inorganic salt-induced precipitation of a-chymotrypsin[J]. BBA,1989,995:231-245.
[31] Przybycien T M,Bailey J E. Secondary structure perturbations in salt-induced protein precipitates[J]. BBA,1991,1076:103-111.
[32] Byler D M,Brouillette J N,Susi H. Quantitative studies of protein structure by FT-IR spectral deconvolution and curve fitting[J]. Spectroscopy,1986(1):29-32.

(上接第99页)

参考文献

[1] 张连慧,贺寅,刘新旗. 大豆肽的研究进展及其发展前景[J]. 食品工业科技,2012(2):406-408.
[2] 姜曼,宋俊梅. 大豆肽营养功能及脱苦方法研究进展[J]. 粮食与油脂,2009(4):42-44.
[3] 樊勇华,许辉. 大豆活性肽的分离纯化和生理活性[J]. 吉林农业,2013(4):280-281.
[4] 姜曼,宋俊梅. 大豆肽的营养价值及器分离纯化技术[J]. 粮食加工,2009,34(6):54-57.
[5] Jang E H,Ko J H,Ahn C W,et al. *In vivo* and *in vitro* application of black soybean peptides in the amelioration of endoplasmic reticulum stress and improvement of insulin resistance[J]. Life Sciences,2010,86(7):267-274.
[6] Hartyúni 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.
[7] Wander N,Mauro B,Thiago R L C. Use of Copper and Gold Electrodes as Sensitive Elements for Fabrication of an Electronic Tongue:Discrimination of Wines and Whiskies[J]. Microchemical Journal,2011,99(1):145-153.
[8] Men H,Zhang C,Ning K,et al. Detection of edible oils based on voltammetric electronic tongue[J]. Research Journal of Applied Sciences,Engineering and Technology,2013,5(4):1197-1202.
[9] Sghaier K,Barhoumi H,Maaref A,et al. Classification and discrimination of different Tunisian water samples using an electronic tongue[J]. Sensor Letters,2009,7(5):683-688.
[10] Luis Gil,Jose M Barat,Isabel Escriche,et al. An electronic tongue for fish freshness analysis using a thick-film array of electrodes[J]. Microchimica Acta,2008,163:121-129.
[11] 黄星奕,戴煌,徐富斌,等. 电子舌对橙汁感官品质定量评价研究[J]. 现代食品科技,2014(5):172-177.
[12] 徐维盛,王竹,杨月欣. 电子舌技术快速辨识15种茶汤滋味[J]. 食品工业,2014(12):154-158.
[13] 许春华,肖作兵,牛云蔚,等. 电子舌和电子鼻在果酒风味分析中的应用[J]. 食品与发酵工业,2011(3):23-26.
[14] 宋伟,谢同平,张美玲,等. 应用电子鼻判别不同储藏条件下粳稻谷品质的研究[J]. 中国粮油学报,2012(5):92-96.
[15] 彭显刚,胡红峰,吕大勇. 基于RBF神经网络的短期负荷预测方法综述[J]. 电力系统保护与控制,2011,39(11):144-148.
[16] 刘婧,叶青. 采用BP和RBF神经网络模型厦门市工程造价预测模型[J]. 华侨大学学报,2013,34(5):576-580.