

基于电子鼻对水蜜桃货架期评价的研究

江琳琳¹, 潘磊庆^{1,*}, 屠康¹, 杨虹贤¹, 钱钊¹, 韩东海²

(1.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;

2.中国农业大学食品与营养工程学院,教育部果蔬加工工程研究中心,北京 100083)

摘要:利用PEN3电子鼻系统对早熟“久保”水蜜桃采后7d货架期内的芳香成分进行检测分析,先通过电子鼻系统动态采集水蜜桃芳香成分并得到了电子鼻的响应值,再利用PCA(主成分分析)、LAD(线性判别)模式识别方法进行数据分析。结果表明LDA方法能够更好地区分第1天、第2~4天和第5~7天货架期的水蜜桃,进行交叉确认分析后,对第1天、第2~4天和第5~7天的水蜜桃货架期区分准确率达91%,同时采用负荷加载(Loading)分析方法可以得知,传感器W1S(甲烷)、W2S(乙醇)、W2W(硫化氢类)对水蜜桃货架期的评价起主要作用,这为进一步优化传感器以及探索方便快捷的水蜜桃无损检测技术提供了依据。

关键词:久保水蜜桃;电子鼻;货架期;评价

Freshness Evaluation of Juicy Peach by Electronic Nose

JIANG Lin-lin¹, PAN Lei-qing^{1,*}, TU Kang¹, YANG Hong-xian¹, QIAN Zhao¹, HAN Dong-hai²

(1. Key Laboratory of Processing and Quality Control of Agricultural Products, Ministry of Agriculture, College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Fruit and Vegetable Processing Engineering Research Center, Ministry of Education, College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: In this study, a portable electronic nose PEN3 was used for the aroma analysis of Jiubao juicy peach, an early-ripening cultivar in order to provide experimental references for the evaluation of its freshness. Dynamic aroma sampling was achieved using PEN3 and the response values of the instrument were obtained. This was followed by data analysis using principal component analysis (PCA) and linear discrimination analysis (LDA). The results showed that the use of LDA was able to better discriminate peaches on the 1st, 2nd to 4th, and 5th to 7th days of postharvest storage in polyethylene bags under the conditions of (20 ± 0.5) and 65% - 70% relative humidity. According to cross-validation analysis, the discrimination accuracy among these samples stored for different storage periods was as high as 91%. Meanwhile, it was indicated by loading analysis that sensors W1S, W2S and W2W played a central role in evaluating the freshness of juicy peach, which provides useful evidences for the optimization of sensors and exploration into a simple and convenient non-destructive technique for the evaluation of juicy peach freshness.

Key words: Jiubao juicy peach; electronic nose; freshness; evaluation

中图分类号: TP242; S129

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)12-0229-04

许多果实具有香气,怡人的香气是果品吸引消费者和增强市场竞争力的重要因素之一。对苹果、梨和香蕉等呼吸跃变型果实研究表明,绝大多数香气物质是在呼吸跃变开始之后大量产生的^[1]。水蜜桃属于呼吸跃变型果实,刚熟的桃子硬而甜,熟透的桃子软而多汁,

品质的变化主要发生在货架期,常在采摘后2~4d发生软化,因而检测从果实采收到消费的货架期过程很重要。水果的成熟度是决定水果品质的主要因素,果实香气物质随着果实的成熟而产生,在采收和随后贮藏成熟时,香气值不断变化,因此可以根据香气的变化

收稿日期: 2010-04-02

基金项目: 国家“863”计划项目(2007AA10Z213);江苏省农业攻关项目(BE2007320);

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);

南京农业大学大学生创新训练计划项目(SRT0908A04)

作者简介: 江琳琳(1988—),女,本科生,研究方向为食品质量与安全。E-mail: linlinjiang2007@163.com

*通信作者: 潘磊庆(1980—),男,讲师,博士,研究方向为农产品贮藏加工和品质检测。E-mail: pan_leiqing@njau.edu.cn

间接反映其品质的变化。水蜜桃香味的检测一般采用气相色谱法(GC)和气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)^[2]。但这些检测方法检测费用昂贵、检测周期长,特别是所得气味都是经样品分离后的结果,需把分离后的结果再重组才可作对比,所以测试结果都很难代表样品的整体性,与人的嗅觉很难作系统化和科学化的对照。随着生产过程及其他环节自动化程度的提高,需要一种客观、快捷、重复性好的方法来评估产品气味信息。随着电子鼻(传感器阵列系统)技术的发展,用电子鼻来表征气味及检测品质更为可靠和合理,这一快速方法使实时监测的愿望可以真正得到实现。国内外研究学者利用气味传感器技术对草莓损伤及成熟度^[3]、苹果成熟度^[4]、梨贮藏期^[5]、柑橘储藏期^[6]、鲜切凤梨保鲜期^[7]等水果进行了研究。本实验的目的是评价电子鼻判别水蜜桃采后不同货架期的能力,为进一步探索水蜜桃货架期与电子鼻响应信号间的关系提供支持。

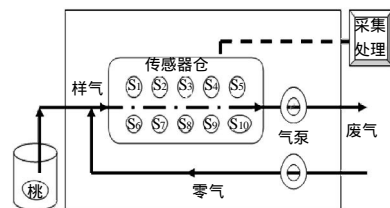
1 材料与方

1.1 材料

供试水蜜桃来自江苏省农业科学院品质优良的早熟品种“久保”,于2008年6月6日上午采摘,每天进行测量,共7d。在PE保鲜袋中储藏,储藏温度控制在 (20 ± 0.5) ,相对湿度在65%~70%。

1.2 电子鼻检测

使用德国AIRSENSE公司PEN3型便携式电子鼻。图1显示电子鼻检测示意图,PEN3电子鼻包含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,与初始电导率 G_0 的比值 G/G_0 (相对电导率)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WinMuster软件对数据进行采集、测量和分析。



S₁~S₁₀分别对应10个金属氧化物传感器。

图1 PEN3电子鼻检测示意图

Fig.1 Schematic diagram of a portable electronic nose PEN3

将水蜜桃放置于500mL烧杯,并用封口膜封口,于20℃静止5min后测定电子鼻数据。挥发性气体以300mL/min流速通过采集管吸到电子鼻的传感器通道里,使传感器响应值发生改变,然后排除,结束一次检测后进行清零和标准化,再进行第二轮采样。多次预备试验确定电子鼻的检测从15s左右开始趋于稳定,为了保证数据稳定性和准确度,检测时间(measurement time)设定为50s,用稳定状态下信号进行分析,取35s处的信号作为分析的时间点,这有利于减小选定时间点造成的误差,清洗时间(flush time)都设置为60s,可以基本使传感器响应恢复到初始状态。

1.3 数据处理方法

本实验采用的主要分析方法有:主成分分析法(PCA)、线性判别法(LDA)和负荷加载分析法(loadings)。PCA是一种降维统计方法,将原来相关性较强的多个指标转化为较少的几个综合指标,降维后的综合指标之间互不相关,却能代替原来较多的变量信息。PCA方法得到的特征是最佳描述特征而不是最佳分类特征,进行分析时,若两主成分的贡献率小于95%,则表示分析中有干扰成分的作用,从而说明该方法在数据分析中不合适。LDA是一种常规的模式识别和样品分类方法。它的基本思想通过投影将原始数据映射到另一个更低维的方向,使得投影后组与组之间尽可能地分开,而同一组内的关系更加密切。载荷是主成分与相应的原始指标变量的相关系数,用于反映因子和各个变量间的密切程度。可以把不同指标的系数位点标记在PCA坐标系中,显示它们如何解释原来的变量,形成载荷图。位点坐标表示分别所在主成分上的比重大小,相关系数(绝对值)越大,主成分对该变量的代表性也越大。

2 结果与分析

2.1 电子鼻对芳香特征的响应

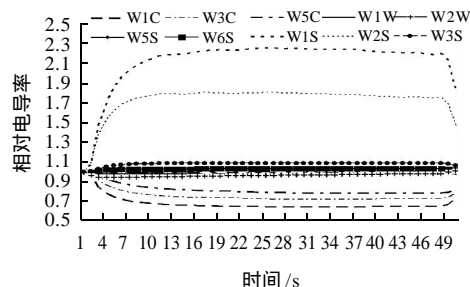


图2 10个传感器对水蜜桃芳香物的响应图

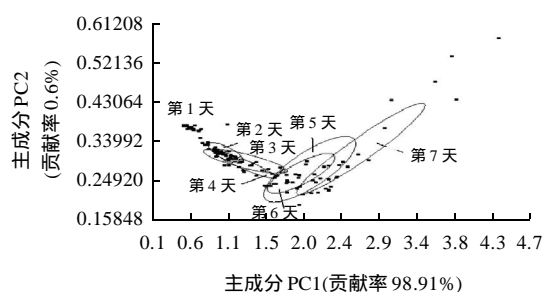
Fig.2 Graphs of response of 10 sensors to juicy peach aroma

对每批15个水蜜桃进行电子鼻检测分析。测量水蜜桃芳香成分,获得电子鼻10个传感器的响应图(图2)。图中每一条曲线代表着一个传感器,曲线上的点代表着

水蜜桃的芳香成分通过传感器通道时,相对电阻率(G/G_0)随检测时间的变化情况。由图2可看出,电阻比刚开始时较低,随着挥发物在传感器表面富集,传感器电阻比不断地增大,最后趋于平缓,达到一个稳定的状态。另外,传感器W1S(甲烷)、W2S(乙醇)、W1C(芳香苯类)W3C(氨类)W5C(烷烃)较其他传感器有更高的相对电阻率值。通过电子鼻传感器对芳香特征的响应实验,可以得出电子鼻对水蜜桃的芳香成分有明显的响应,并且每一个传感器对水蜜桃的响应各不相同。这表明利用电子鼻PEN3系统测量不同货架时间的水蜜桃是可行的。

2.2 PCA分析

从图3主成分PC1和PC2两个主轴上看,不同货架时间的水蜜桃没能完全区分开来,第1天、第2~4天和第5~7天呈集中趋势,而第2天、第3天、第4天三天区域重叠,第5天、第6天、第7天三天区域也互相重叠,难以区分,但也间接说明水蜜桃采后经历了呼吸高峰,芳香气味的释放经历了先上升后下降的过程,第1~4天和第5~7天的释放量和强度相似。从图3可以看出,主成分PC1贡献率达98.91%,说明主要是第一主成分对货架期区分起作用,随着货架期延长,贡献变大。从PCA分析图可以看出,电子鼻可以间接反映水蜜桃的成熟情况,但不能对货架期的准确时间做出预测。



每个椭圆代表不同货架时间水蜜桃的数据采集点。

图3 不同货架时间水蜜桃的PCA分析

Fig.3 PCA analysis for the aroma of juicy peaches stored for different storage periods

2.3 LDA分析

从图4的分析可以看出,两判别式的总贡献率为70.98%,判别式LD1和判别式LD2的贡献率分别为53.32%和17.66%。图4中得到了较好的变化趋势:第1天、第2~4天与第5~7天的水蜜桃相互之间容易区分,第2~4天与第5~7天的水蜜桃各自有相互重叠的区域。同时从第1天到第7天的水蜜桃,可根据LD1和LD2得出一定的变化规律,第一主成分先增大后减小,第二主成分随天数增加而增大。

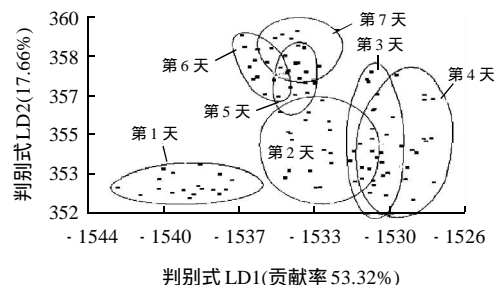


图4 不同货架时间的水蜜桃LDA分析图

Fig.4 LDA analysis for the aroma of juicy peaches stored for different storage periods

由于LDA分析方法注重水蜜桃芳香速率(图中各类中心点之间的距离)变化分析,由图4可以看出,水蜜桃的芳香速率变化都呈波浪形。即从第1天到第2天速率变化都较大,但从第2天到第4天的过程中速率变化(距离)明显变小,而从第4天到第5天的速率变化又加快,从第5天到第7天的过程中速率变化(距离)明显变小,这种变化是由水蜜桃的呼吸跃变型规律引起的。因为水蜜桃水分充盈、细胞间隙大、表皮薄,采后很快产生乙烯释放高峰和呼吸高峰,所以果实内部反映其成熟度的芳香成分含量改变也较大;随着储藏时间的延长,过了呼吸高峰后,呼吸变慢,分解与合成速率降低,芳香成分变化变小,而第5天与第2天的速率变化接近,也间接说明水蜜桃在第2天与第5天释放的气味物质和浓度相似,已过了呼吸高峰,这与周涛等^[8]的研究结果相一致。

2.4 利用LDA进行交叉确认分析

为了验证电子鼻能够区分不同货架期时间的水蜜桃,实验还进行了交叉确认分析,指用未分类样品,按相应货架期时间的水蜜桃分布图去匹配,最后用LDA方法进行分类。本实验分别采用第1天、第2~4天和第5~7天的水蜜桃进行验证,共45个未知样品,第1天6个,第2~4天共16个,第5~7天共23个。结果如图5所示,在第1天有1个不能归类,第2~4天全部归类正确,第5~7天有2个没能归类,1个归类错误,整体归类正确率为91%。

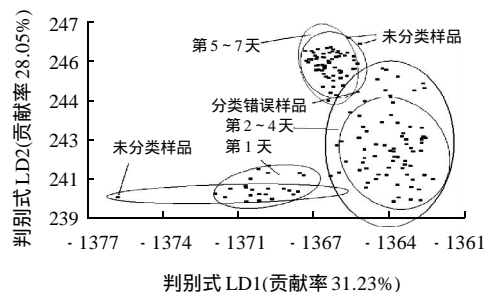


图5 水蜜桃LDA交叉确认分析

Fig.5 LDA cross-validation analysis for the aroma of juicy peaches stored for different storage periods

2.5 载荷(loadings)分析

利用载荷分析可以帮助区分当前模式下传感器的相对重要性。若单个传感器在模式识别中负载参数接近0(横、纵坐标对应值接近于0),说明该传感器在模式识别中发挥作用较小,从而把该传感器忽略;若单个传感器的响应值越偏离于零,说明该传感器在识别中作用较大,从而确认为识别传感器。图6表明,传感器W1S(甲烷)、W2S(乙醇)、W2W(硫化氢类)在当前条件下起的作用最大,而传感器W1C(芳香苯类)W5C(烷烃)W3C(氮类)的作用次之,而传感器W5S(氮氧化物)、W6S(氢气)、W1W(硫化氢)和W3S(芳香烷烃)有着相似的负载因子,作用最小。

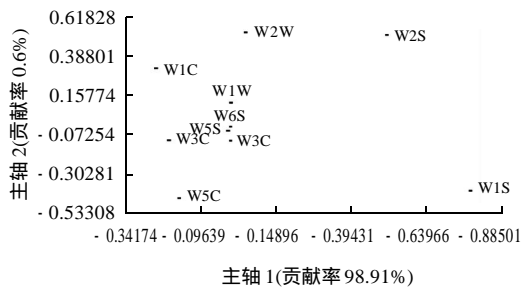


图6 水蜜桃的载荷分析

Fig.6 Loading analysis for the aroma of juicy peaches stored for different storage periods

3 结论

电子鼻可以较好地评价水蜜桃在采后贮藏过程中的气味变化趋势。随着贮藏时间的变化,电子鼻可以较

好地区分贮藏天数不同的水蜜桃,采用电子鼻系统中的LDA(线性判别法)比PCA(主成分分析法)更能准确判别出不同货架时间的水蜜桃。利用载荷分析可得知,传感器W1S(甲烷)、W2S(乙醇)、W2W(硫化氢类)在判断不同储藏时间的水蜜桃新鲜度上起到了较大的作用,这为更好地利用电子鼻识别传感器来判断水蜜桃的新鲜度提供了重要的依据。因此,利用电子鼻无损检测不同货架时间的水蜜桃是可行的,以后的研究还需针对中熟和晚熟品种作进一步探讨,并结合传感器的优化和模式识别技术作进一步研究。

参考文献:

- [1] 七兰春, 孙建设, 黄瑞虹. 果实香气形成及其影响因素[J]. 植物学通报, 2004, 21(5): 631-637.
- [2] 李明, 王利平. 无锡水蜜桃香气成分的初步分析[J]. 食品与生物技术学报, 2007, 26(5): 53-56.
- [3] SIMON J E, HETZRONI A, BORDELON B, et al. Electronic sensing of aromatic volatiles for quality sorting of blueberries[J]. Journal of Food Science, 1996, 61: 967-969.
- [4] PATHANGE L P, MALLIKARJUNAN P, MARINI R P, et al. Non-destructive evaluation of apple maturity using an electronic nose system [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 77(4): 1018-1023.
- [5] 罗剑毅, 王俊, 徐亚丹. 基于电子鼻对雪青梨贮藏期检测的实验研究[J]. 科技通报, 2007, 23(3): 378-381.
- [6] 胡桂仙, 王俊, 海铮, 等. 不同储藏时间柑橘电子鼻检测研究[J]. 浙江农业学报, 2006, 18(6): 458-461.
- [7] TORRI L, SINELLI N, LIMBO S. Shelf life evaluation of fresh-cut pineapple by using an electronic nose[J]. Postharvest Biology and Technology, 2010, 56(3): 239-245.
- [8] 周涛, 许时婴, 王璋, 等. 热激处理及贮藏温度对水蜜桃果实生理生化变化的影响[J]. 中国南方果树, 2003, 32(2): 39-44.