

Detection Models of Aging Index of Walnut(*Carya Cathayensis* Sarg) Based on Electronic Nose Technology*

PANG Linjiang¹, WANG Jun², LU Xinghua¹, ZHENG Jian¹,
CHENG Jiyu^{1*}, ZHANG Yiming¹, LU Guoquan¹

(1. School of Agriculture and Food Science, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China;
2. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: A prediction model was established to rapidly distinguish storage years of walnuts(*Carya Cathayensis* Sarg) in this study. This model was based on the correlation between multi-sensor signals collected by electronic nose and natural aging index. According to the PCA analysis of data detected by electronic nose, we found that the walnuts with four storage years were completely separated. And then, walnut aging indexes prediction models were established by using principal component regression based on the gas sensor array data. The predicted and the measured value including iodine value, oxidation value, acid value and anisidine content, were with high correlation coefficients(0.88, 0.78, 0.82, and 0.81, respectively) , small prediction standard errors(6.79, 1.23, 0.127, and 0.61, respectively) and percentage of average error(6.8%, 2.3%, 1.58%, and 0.76%, respectively) . Therefore, electronic nose technology can be used to identify the storage years of walnut.

Key words: electronic nose; walnut; aging index; principal component regression; storage years

EEACC: 7230 **doi:** 10.3969/j.issn.1004-1699.2019.09.004

基于电子鼻技术的山核桃陈化指标预测模型研究*

庞林江¹, 王俊², 路兴花¹, 郑剑¹, 成纪予^{1*}, 张宜明¹, 陆国权¹

(1. 浙江农林大学农业与食品科学学院, 杭州 311300; 2. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310029)

摘要: 通过分析电子鼻采集的多传感器信号与自然陈化指标间的关联特征, 建立基于电子鼻检测的山核桃陈化指标预测模型, 实现对其陈化指标的预测, 快速区分辨别山核桃贮藏年限。采用电子鼻系统对4个贮藏年限的山核桃进行了检测, PCA分析可以将不同贮藏年限的山核桃完全区分开, 且效果较好。进而利用主成分回归方法建立了基于气敏传感器阵列数据的山核桃陈化指标预测模型, 并用预测集对模型进行验证。结果表明碘价、过氧化值、酸价和茴香胺含量预测值与实测值之间的相关系数较高, 预测标准误差和平均误差百分比比较小, 它们分别为0.88%、6.79%和6.8%; 0.78%、1.23%和2.3%; 0.82%、0.127%和1.58%; 0.81%、0.61%和0.76%, 其预测值能够精确地反映不同贮藏年限山核桃的陈化指标, 因此, 电子鼻技术可以用于不同贮藏年限的山核桃陈化指标含量检测。

关键词: 电子鼻; 山核桃; 陈化指标; 主成分回归; 贮藏年限

中图分类号: TP212. 6

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2019)09-1303-05

山核桃(*Carya cathayensis* Sarg) 属胡桃科(Juglandaceae) 山核桃属(*Carya* Nutt) 多年生落叶果树, 是我国特有的名优干果和木本油料作物, 主要分布于浙、皖两省交界的天目山区周围。既可以生食、炒食, 也可以榨油、配制糕点、糖果等, 不仅味美, 而且营养价值很高, 被誉为“万岁子”、“长寿果”。山核桃果含油率是木本油料中最高的一种, 油脂含量

约60%~70%, 组成油脂的脂肪酸大部分为不饱和脂肪酸, 其质量分数占88.38%~95.78%^[1]。山核桃果容易发生脂质氧化反应, 氢过氧化物不断形成、分解, 最终产生小分子醛、酮、酸等物质, 其理化指标可表达氧化进程。因存放条件的不同和存放时间的长短, 山核桃品质会随着时间的变迁而发生变化, 相应的各理化指标也会改变, 贮藏陈化严重时会产生对

项目来源: 浙江省自然科学基金项目(Y3100422); 浙江省科技厅公益项目(GN18C130008)

收稿日期: 2019-03-13 **修改日期:** 2019-07-22

人体有害的物质,致使商品和营养价值大大降低^[2]。目前检测山核桃陈化品质的主要手段是采用化学方法,这些方法虽然准确,但处理程序复杂,操作繁琐,不具有实时性。所以,探索快速准确的即时检测方法是必要的。

电子鼻检测技术具有绿色、快速、实时、无损的优势,该技术越来越多被用于检测各类食品的品质^[3],如酒类^[4]、水果^[5]、肉类^[6]、奶类^[7]等。近年来,人们也开始尝试利用电子鼻技术检测核桃的品质,目前主要集中于如何判断核桃果仁酸败程度^[8-9]及带壳核桃陈化时间^[10]方面的研究。众多学者对核桃的陈化采用人工陈化模式模拟自然陈化,证明了采用电子鼻(传感器技术)可以有效区分不同陈化时间的核桃^[11-12]。本文针对目前实际生产中,山核桃客观存在的销售积压、以陈充新等问题,在已有研究基础上^[13],采用电子鼻技术对自然贮藏条件下不同贮藏年限的山核桃进行检测,并建立山核桃陈化指标含量的预测模型,实现对贮藏不同年份山核桃的识别及其品质预测,为山核桃陈化指标的快速无损检测方法研究奠定了基础。

1 材料和方法

1.1 试验材料

新鲜山核桃均产自于浙江临安昌化镇昌北同一区域,分别采摘于 2015、2016、2017、2018 年 9 月份山核桃开杆节。将新鲜山核桃真空包装后常温贮藏,2018 年 9 月份取出,依次为 3 年陈、2 年陈、1 年陈、0 年(新鲜),进行统一检测。

1.2 陈化指标测定

过氧化值的测定按照 GB/T 5009.227-2016 方法测定。碘价测定,参照 GB/T 5532-2008 方法。茴香胺值参照 GB/T 24304-2009;酸价测定按照 GB/T 5009.229-2016。

1.3 电子鼻检测

试验是用德国 Aisense 公司的 PEN2 电子鼻,这一电子鼻包含有 10 个金属氧化物传感器组成的阵列。10 个传感器名称分别为 W1C、W5S、W3C、W6S、W5C、W1S、W1W、W2S、W2W 和 W3S。传感器对不同的化学成分有不同的响应值。响应信号为

传感器接触到样品挥发物后的电导率 G 与传感器在经过标准活性碳过滤气体的电导率 G_0 的比值。测量时记录 10 个不同选择性传感器的 G/G_0 比值,作为进一步统计分析的数据。每次测量前后,传感器都进行清洗,这有效地保证了电子鼻测量数据的稳定性和精确度。结合电子鼻自带 WinMuster 软件对数据进行采集、测量和分析。仪器组成主要包含:传感器通道、采样通道、计算机。该电子鼻具有自动调整、自动校准及系统自动富集的功能。本试验研究中,检测时间设定为 90 s,清洗时间设置为 90 s,可以基本使传感器响应恢复到初始状态。4 个贮藏年限的山核桃,每个贮藏年限的山核桃 30 个子样本,共 120 个样本用于电子鼻检测。

2 结果和讨论

2.1 山核桃的陈化指标随贮藏年限的变化

表 1 是山核桃的碘价、过氧化值、酸价和茴香胺值随贮藏年限的变化情况。碘价一般用来表示油脂的不饱和程度的指标,反映山核桃在储存过程中的品质变化。从表 1 可看出碘价随着贮藏年限增加逐渐显著下降。过氧化值是对油脂一级氧化产物的衡量指标,它是衡量油脂早期氧化程度的重要指标。油脂氧化反应所生成的氢过氧化物是油脂氧化酸败的关键产物,因此过氧化值的大小是评定山核桃品质优劣的重要指标之一,本研究结果表明,在自然贮藏 0~3 年期间,过氧化值逐年增加显著。酸价反映的是脂肪水解产物的含量,即脂肪水解的程度,当酸价上升时,游离脂肪酸的总量增加。在贮藏过程中酸价随贮藏年限的延长不断升高,说明山核桃在贮藏过程中脂肪初级酸败水解产生的脂肪酸在增多,贮藏期间酸价的变化呈现出与过氧化值相似的规律(见表 1)。脂肪氧化酸败会产生小分子醛类化合物,它是油脂中不饱和脂肪酸氧化分解产生的衍生物,随着氧化程度的加深,次级产物也不断增多。醛类化合物的含量(尤其是不饱和醛类的含量)一般用茴香胺值来表示,其数值越大,说明食品的劣变程度越严重。在山核桃贮藏过程中茴香胺值一直呈显著上升趋势,这与酸价和过氧化值的变化规律相似。

表 1 不同贮藏年限的山核桃陈化指标的变化特性

处理年限年	碘价/(g/100 g)	过氧化值/(mmol/kg)	酸价/(mg/g)	茴香胺值
0	113.4±2.12 ^a	6.84±0.32 ^d	0.61±0.023 ^d	7.08±0.23 ^d
1	110.8±3.23 ^{ab}	9.61±0.92 ^c	0.71±0.031 ^c	7.22±0.12 ^{cd}
2	90.7±1.62 ^c	15.6±1.14 ^b	0.94±0.015 ^b	8.52±0.16 ^b
3	88.7±2.90 ^d	17.1±0.87 ^a	1.05±0.023 ^a	9.00±0.21 ^a

注:每列数据后面的小写字母不同表示不同处理年限间具有显著差异性($p < 0.05$)。

2.2 气敏传感器阵列对不同贮藏年限山核桃气味的响应

图 1 所示是传感器阵列对 4 个贮藏年限山核桃气味的响应值。从图中可以看出传感器 S2 对山核桃气味反应比较大,响应值也比较大。从 S2 的响应值看,传感器对贮藏年限为 2 年的山核桃响应较大,对新鲜山核桃响应较小,这与 S2 传感器对氧化合物灵敏度高密切相关。同时,根据过氧化值和酸价的数据可以看出贮藏年限为 2 年的山核桃其氧化进程为上升到稳定期转化过程,其产物主要为氢过氧化物,因此,传感器对氧化产物的响应反映了不同贮藏年限山核桃的氧化进程。传感器 S9 和 S10 的响应值基本没有变化。所以在以后的建模中去掉 S9 和 S10 这两个传感器的信号。

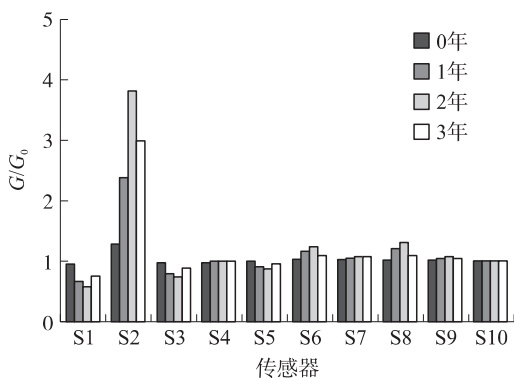


图 1 4 个贮藏年限山核桃传感器响应值变化

2.3 PCA 分析

基于电子鼻传感器对山核桃的响应值的数据矩阵进行主成分分析,图 2 是前两个主成分 PC1 和 PC2 组成的二维图,前两个主成分的贡献率分别为 97.97% 和 1.8%,累计贡献率为 99.765%。利用 PCA 方法对传感器的响应值数据进行分析,图 2 表明 PCA 区分情况与贮藏年限实际情况一致。按照新鲜、自然贮藏陈化 1 年、2 年和 3 年的山核桃,可以将它们完全区分开,而且效果比较好,这说明电子鼻

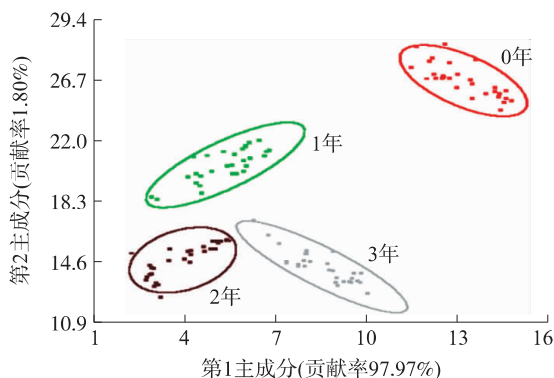


图 2 4 个贮藏年限山核桃的 PCA 分析图

可以检测区分不同贮藏年限山核桃的气味差异。

2.4 基于气敏传感器阵列的贮藏陈化指标预测模型

提取气敏传感器阵列 S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7 和 S8 等八个传感器对山核桃样品的稳态信号即 60s 时刻的响应信号进行分析,所提取的数据矩阵为 120 行 8 列。每个贮藏年限样品试验时测试了 30 个子样品,4 个贮藏年限共 120 个试验数据;从每个贮藏年限山核桃 30 个子样本中随机抽取 25 个,共 100 个作为训练集,剩余 20 个作为测试集。将 8 个传感器对山核桃的响应信号作为自变量,4 个贮藏年限的山核桃陈化指标含量作为因变量。利用主成分回归(PCR)建立山核桃基于气敏传感器阵列的贮藏陈化指标预测模型。

$$y_1 = -285.32 + 35.11x_1 - 11.94x_2 + 4.53x_3 + 358.25x_4 - 34.70x_5 + 25.73x_6 + 0.4x_7 + 25.9x_8 \quad (1)$$

方程中 y_1 表示碘价值; x_1 到 x_8 分别表示传感器 S1 到 S8 对山核桃的响应信号。模型 1 统计检验 F 值为 35.22,显著水平 $P < 0.0001$,复相关系数 R 值为 0.92,表明模型拟合良好。模型 1 训练集预测值与实测值之间的校正标准误差、平均误差百分比分别为: 4.58 和 2.8%。测试集预测值与实测值的关系如图 3 所示。预测集预测值与实测值之间的相关系数、预测标准误差、平均误差百分比分别为: 0.88、6.79 和 6.8%。

$$y_2 = 0.14 - 0.011x_1 + 0.004x_2 - 0.00139x_3 - 0.126x_4 + 0.011x_5 - 0.0087x_6 + 0.00323x_7 - 0.008x_8 \quad (2)$$

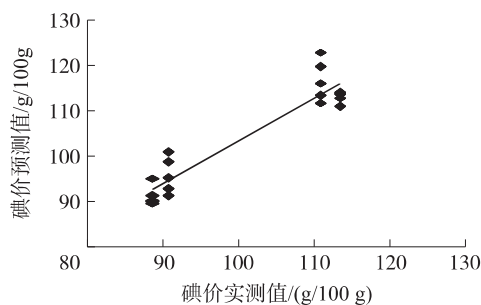


图 3 碘价模型对测试集预测值与实测值的拟合图

式(2)中 y_2 表示过氧化值; x_1 到 x_8 分别表示传感器 S1 到 S8 对山核桃的响应信号。模型 2 统计检验 F 值为 22.35,显著水平 $P < 0.0001$,复相关系数 R 值为 0.81,表明模型拟合良好。式(2)训练集预测值与实测值之间的校正标准误差、平均误差百分比分别为: 0.76 和 1.7%。测试集预测值与实测值的关系如图 4 所示。预测集预测值与实测值之间的相关系数、预测标准误差、平均误差百分比分别为: 0.78、1.23 和 2.3%。

$$y_3 = 6.65 - 0.488x_1 + 0.19x_2 - 0.021x_3 - 6.39x_4 + 0.59x_5 - 0.399x_6 + 0.791x_7 - 0.39x_8 \quad (3)$$

模型 3 中 y_3 表示酸价值; x_1 到 x_8 分别表示传感器 S1 到 S8 对山核桃的响应信号。模型 3 统计检验 F 值

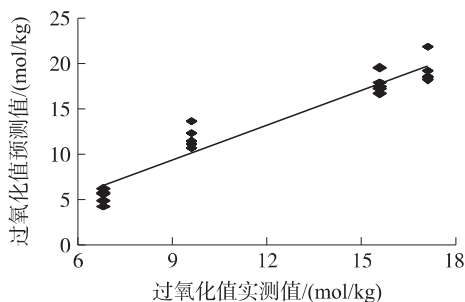


图 4 过氧化值模型对测试集预测值与实测值的拟合图

为 42.53, 显著水平 $P < 0.000 1$, 相关系数 R 值为 0.86, 表明模型拟合良好。模型 3 训练集预测值与实测值之间的校正标准误差、平均误差百分比分别为: 0.105 和 1.08%。测试集预测值与实测值的关系如图 5 所示。预测集预测值与实测值之间的相关系数、预测标准误差、平均误差百分比分别为: 0.82、0.127 和 1.58%。

$$y_4 = 33.50 - 2.19x_1 + 0.87x_2 - 0.0199x_3 - 27.87x_4 + 2.85x_5 - 1.89x_6 + 3.30x_7 - 1.86x_8 \quad (4)$$

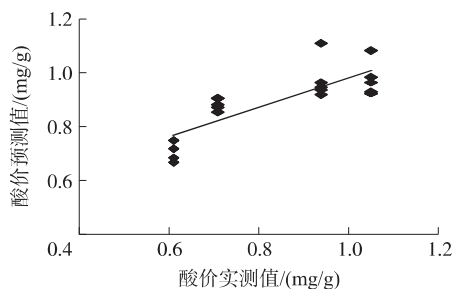


图 5 酸价模型对测试集预测值与实测值的拟合图

模型 4 中 y_4 表示茴香胺值; x_1 到 x_8 分别表示传感器 S1 到 S8 对山核桃的响应信号。模型 4 统计检验 F 值为 38.27, 显著水平 $P < 0.000 1$, 相关系数 R 值为 0.87, 表明模型拟合良好。模型 4 训练集预测值与实测值之间的校正标准误差、平均误差百分比分别为: 0.52 和 0.508%。测试集预测值与实测值的关系如图 6 所示。预测集预测值与实测值之间的相关系数、预测标准误差、平均误差百分比分别为: 0.81、0.61 和 0.76%。

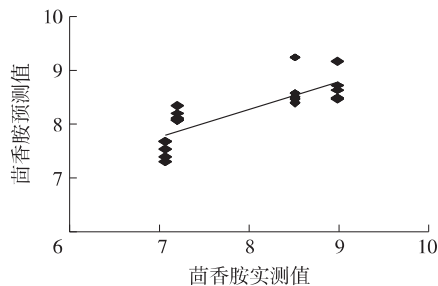


图 6 茴香胺模型对测试集预测值与实测值的拟合图

3 结论

①对 4 个贮藏年限山核桃的酸价、茴香胺、过氧化

值和碘价含量的检测结果表明: 在贮藏过程中碘价是逐渐下降的, 贮藏时间越长其碘价值越小, 说明碘价含量对山核桃品质有很大的影响; 在山核桃贮藏过程中茴香胺值、酸价和过氧化值随贮藏年限延长具有相似的变化一直呈上升趋势。

②分析 4 个贮藏年限山核桃气味的传感器阵列响应值的变化发现, 从 S2 的响应值看, 传感器对贮藏年限为 2 年的山核桃响应较大, 对新鲜山核桃响应较小。传感器 S9 和 S10 的响应值基本没有变化。

③对不同贮藏年限山核桃的传感器响应值数据矩阵进行主成分分析, 按照新鲜、自然贮藏 1 年、2 年和 3 年的山核桃, 可以将他们完全区分开, 而且效果比较好。说明电子鼻可以检测并区分不同贮藏年限山核桃的气味差异。

④利用主成分回归方法建立基于气敏传感器阵列的山核桃贮藏陈化指标预测模型, 主成分回归模型对碘价预测集的预测值与实测值之间的相关系数, 预测标准误差, 平均误差百分比分别为: 0.88、6.79 和 6.8%。主成分回归模型过氧化值的预测集的测值与实测值之间的相关系数, 预测标准误差, 平均误差百分比分别为: 0.78、1.23 和 2.3%。主成分回归模型对酸价预测集预测值与实测值之间的相关系数, 预测标准误差, 平均误差百分比分别为: 0.82、0.127 和 1.58%。主成分回归模型对茴香胺值预测集预测值与实测值之间的相关系数, 预测标准误差, 平均误差百分比分别为: 0.81、0.61 和 0.76%。可以看出, 主成分回归模型对碘价、过氧化值、酸价、茴香胺值预测集的预测值与实测值之间的相关性较好, 预测标准误差、平均误差百分比均较小, 预测值可以精确地反映不同贮藏年限山核桃的陈化指标。

研究结果表明电子鼻技术结合适当的模型可以用于山核桃贮藏年限及其陈化指标的预测, 为山核桃相关企业的生产应用提供新陈识别参考, 为山核桃的品质检测提供理论依据。

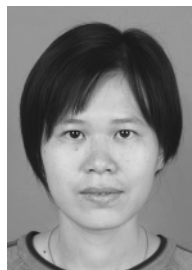
参考文献:

- [1] 李文娟, 部海燕, 陶菲, 穆宏磊, 等. 贮藏温度和物料初始含水量对山核桃油脂氧化及类脂褐素生成的影响 [J]. 林业科学, 2013, 49 (5): 62-70.
- [2] 葛林海, 部海燕, 穆宏磊, 等. 山核桃加工过程脂肪酸氧化及抗氧化能力变化研究 [J]. 中国粮油学报, 2014, 29 (1): 61-65.
- [3] Loutfi A, Coradeschi S, Mani G K, et al. Electronic Noses for Food Quality: A Review [J]. Journal of Food Engineering, 2015, 144: 103-111.
- [4] Capone S, Tufariello M, Francioso L, et al. Aroma Analysis by GC/MS and Electronic nose Dedicated to Negroamaro and Primitivo Typical

- Italian Apulian Wines [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 179(2): 259-269.
- [5] Hui, G H, Jin J, Deng S, et al. Winter Jujube (*Zizyphus jujuba* Mill.) Quality Forecasting Method Based on Electronic Nose [J]. *Food Chemistry*, 2015, 170: 484-491.
- [6] Héctor L R, Almudena S, Sergio G, et al. Evaluation of the Food Sniffer Electronic Nose for Assessing the Shelf Life of Fresh Pork Meat Compared to Physicochemical Measurements of Meat Quality [J]. *European Food Research and Technology*, 2018, 244(6): 1047-1055.
- [7] Madiha B, Khalid T, Zouhair H, et al. Aging Time and Brand Determination of Pasteurized Milk Using a Multisensor-Nose Combined with a Voltammetric-Tongue [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, 45: 348-358.
- [8] Marion B, Herve L, Fatma A. Rancidity Control of Nut Mixtures Using an Electronic Nose [J]. *Agro Food Industry Hi Tech*, 2011, 22(5): 12-15.
- [9] Yoshida K, Ishikawa E, Joshi M. Quality Control and Rancidity Tendency of Nut Mix Using an Electronic Nose [J]. *Lecture Notes in Computer Science*, 2012, 7134: 163-170.
- [10] 徐克明, 王俊, 邓凡霏, 等. 用于山核桃陈化时间检测的电子鼻传感器阵列优化 [J]. *农业工程学报*, 2017, 33(3): 281-287.
- [11] 何金鑫, 邵海燕, 穆宏磊, 等. 山核桃氧化过程中品质指标变化的电子鼻快速检测 [J]. *农业工程学报*, 2017, 33(14): 284-291.
- [12] Shui Jiang, Jun Wang. Internal Quality Detection of Chinese Pecans (*Carya Cathayensis*) During Storage Using Electronic Nose Responses Combined with Physicochemical Methods [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2016, 118: 17-25.
- [13] 庞林江, 王俊, 王允祥, 等. 基于电子鼻的山核桃陈化时间检测 [J]. *传感技术学报*, 2011, 24(6): 928-933.



庞林江(1977-),男,副教授,2005年毕业于浙江大学生物系统工程与食品科学学院,研究方向为农产品、食品的贮藏与智能化检测,主持省部级及以上项目5项,发表论文40余篇,已获国家发明专利7件,实用新型专利19件, lj pang@zafu.edu.cn;



成纪予(1979-),女,副教授,2009年毕业于浙江大学生物系统工程与食品科学学院,研究方向为农产品、食品的加工与质量安全,主持省部级及以上项目4项,发表论文30余篇,申请各类专利17件, jy_ch@163.com。