

文章编号: 1673-1689(2010)03-0390-05

应用电子鼻技术对水蜜桃储藏期内品质变化的研究

马淑凤¹, 王周平¹, 丁占生¹, 王利强², 徐化能¹

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 利用电子鼻 PEN3 系统对不同储藏时间下水蜜桃芳香成分进行检测分析。通过电子鼻系统动态采集试验得到水蜜桃芳香成分的响应值, 并利用 PCA、LDA 等模式识别方法进行数据分析。结果表明 LDA 方法能更好地将不同储藏时间的水蜜桃分为 3 个阶段, 即: 第 0 天、第 1 d~ 第 3 d 与第 4 d~ 第 6 d。说明利用电子鼻能够对不同储藏时间的水蜜桃进行无损检测与区分, 并能直观地反映出水蜜桃在储藏期的生理变化规律。同时采用 Loadings 的分析方法对 PEN3 系统的传感器响应值进行分析。结果表明, 第 6、8、5 号传感器在水蜜桃储藏期品质检测中起主要作用。

关键词: 水蜜桃; 储藏期; 电子鼻; 芳香成分

中图分类号: S 37

文献标识码: A

Study on the Quality of Jucy Peaches during Store Using an Electronic Nose

MA Shu-feng¹, WANG Zhou-ping¹, DING Zhan-sheng¹, WANG Li-qiang², XU Hua-neng¹

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The aroma composition in jucy peaches was detected by an electronic nose during diferent storage time. The aroma composition emanating from the Jucy peaches was sampled by PEN3 systems, and the response values of PEN3 was obtained, The data was analyzed using principal component analysis (PCA) and linear diserimination analysis (LDA), respectively. The results showed that electronic nose was able to better classify the jucy peaches by LDA method, and a clear distinction was available among jucy peaches on 0day, day1~ day3 and day4~ day6. Moreover, The changes of aroma composition reflected the regularity of physiological and quality change in jucy peaches during the storage time. The sensor 6, sensor8 and sensor5 played important roles in the quality detection of Jucy peaches by using loadings analysis.

Key words: jucy peach, shelf life, electronic nose, aroma composition

水蜜桃(Jucy peach, *Prunus persica* L.) 在植物分类学上属于蔷薇科, 桃属, 桃亚属, 属于典型的呼吸跃变型果实^[1]。无锡水蜜桃以果皮薄, 肉嫩汁

多, 香浓味醇, 鲜甜甘美且营养价值高而著名, 又被称作玉露蜜桃。品质、风味是无锡水蜜桃的价值所在, 但由于果实水分含量高、收获季节多集中于 7、8

收稿日期: 2009-04-11

基金项目: 江南大学食品学院青年博士科研创新开放基金项目(FS-200803); 食品科学与技术国家重点实验室项目。

作者简介: 马淑凤(1978-), 女, 满族, 河北唐山人, 工学博士, 高级工程师, 主要从事食品营养与功能因子方面的研究工作。Email: msf971516@126.com。

月高温、多雨季节,采收后后熟速度快,完熟期果实常温下仅 2~ 3 d 就变质^[2-3];且不同成熟度的果实储存期差异较大,很难储藏。因此,对采收后水蜜桃储藏间的品质的快速、精确、客观及科学的评价是亟待解决的难题。

在过去的几十年里,水果品质检测技术研究虽然得到较快的发展^[4-5],但是绝大多数为有损检测。近些年,电子鼻无损检测技术得到了大量的探索与利用。国外很多研究人员已经将电子鼻无损检测技术应用于苹果^[6]、柑桔^[7]、梨^[8]、桃^[9-11]等水果的品质评价和品种判别。周亦斌等^[12-13]应用电子鼻对番茄、柑橘品质和储藏时间的评价试验表明:电子鼻可以较好地评价番茄在采后储藏过程中的气味变化,并对其储藏时间进行区分。本试验利用电子鼻对水蜜桃储存期间品质和储藏时间进行检测与判别,通过分析探索水蜜桃品质、储藏时间与电子鼻无损检测间的关系,为无损检测技术的应用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 供试样品材料

供试样品为品质优良的无锡水蜜桃,产自江苏省无锡市阳山镇,品种朝辉。于 2009 年 6 月 26 日下午采摘成熟期的水蜜桃 105 个,储藏时间为 0~ 6

d,每 3 个水蜜桃为 1 组,每天对 5 组平行水蜜桃进行电子鼻检测。为避免水蜜桃质量大小对检测结果的影响,单个水蜜桃质量控制在(215 ±5) g。

1.2 水蜜桃储藏条件

将水蜜桃单层储藏于纸箱内,单果并排摆放整齐、相互不挤压。储藏温度控制在 22 ±1 ℃,相对湿度在 65% ~ 70% 间。

1.3 PEN3 电子鼻系统

本实验采用德国 Airsense 公司生产的便捷式 PEN3 电子鼻进行试验。电子鼻由硬件和软件两大部分组成,即气敏传感器阵列和信号处理与模式识别子系统。气敏传感器是 PEN3 电子鼻的核心部件,它们均是金属氧化物化学传感器,其阵列分别为:W1C ,W5S, W3C, W6S, W5C, W1S, W1W, W2S ,W2W, W3S。传感器表层所覆盖的金属氧化物或者是典型的锡氧化物、锌氧化物、钛氧化物或三价铁氧化物中的任一种,该类传感器对氧化型化合物反应敏感;或者是钴氧化物、镍氧化物中的一种,其主要对还原型化合物非常敏感^[14]。PEN3 系统 10 个传感器阵列的主要性能见表 1。传感器的响应值用电阻系数欧姆 G 表示。根据传感器接触到样品挥发物后的电阻量 G 与传感器在经过标准活性碳过滤气体的电阻量 G_0 的比值进行数据处理和模式识别,其敏感性为 1 cm³/m³。

表 1 电子鼻 PEN3 标准传感器阵列及其主要应用
Tab.1 Sensors and the main applications of PEN3 electronic nose

序号	传感器名称	性能描述	备注
1	W1C	对芳香型化合物敏感。	甲苯, 10 mL/m ³
2	W5S	灵敏度大,对氮氧化物反应非常灵敏,尤其是对阴性氮氧化物感应更加灵敏。	NO ₂ 1 mL/ m ³
3	W3C	对芳香成分的检测,主要对氨水灵敏。	苯, 10 mL/ m ³
4	W6S	用于氢气的有选择性的检测,它只对进入电子鼻检测系统的香气气流中氢气进行检测。	H ₂ , 100 mL/ m ⁶
5	W5C	烷烃、芳香型化合物,极性很小的化合物。	丙烷, 1 mL/ m ³
6	W1S	主要对环境中的甲烷敏感,灵敏度大。	CH ₃ , 100 mL/ m ³
7	W1W	主要对硫化物敏感,能检测到 0.1 μg/ g 的硫化氢。另外,对很多的萜烯类和有机硫化物都很敏感,这里最重要的是对臭味、柠檬油精和胡椒嗒味的检测。	H ₂ S , 1 mL/ m ³
8	W2S	乙醇检测,也对部分芳香型化合物的敏感,灵敏度大。	CO, 100 mL/ m ³
9	W2W	芳香成分,对有机硫化物灵敏。	H ₂ S, 1 mL/ m ³
10	W3S	用于烷烃高浓度检测(> 100 μg/ g),对甲烷非常敏感。	CH ₃ , 100 mL/ m ³

1.4 试验方法

在预试验基础上,用保鲜膜将每3个样品密封于3 L的玻璃容器中,密封1h后芳香气体达到平衡,容器顶部进行电子鼻检测。电子鼻试验参数设置如下:样品间隔1 s、样品准备时间3 s、测试时间40 s、测量计数1 s、传感器清洗时间40 s、零点计数100 s、自动调零时间10 s、自动稀释0、内部流量300 mL/min、进样流量300 mL/min。检测时间为:在采收后的当天(即第0 d)到第6 d每天同一时间进行检测。

1.5 数据处理方法

实验采用主成分分析法(PCA)和线性判别法(LDA)分析水蜜桃储藏期间的芳香气体组成与变化,建立水蜜桃储藏时间的判定模型;然后用 Loadings 分析法对该判别模式下的传感器进行研究,以确定 PEN3 系统各传感器在检测中的相对重要性。

3 结果与分析

3.1 电子鼻对芳香特征的响应

按照1.4的试验方法对每批水蜜桃进行电子鼻检测分析。图1为一典型的电子鼻检测试验中传感器阵列对水蜜桃芳香成分感应电阻比变化的响应图。图中每一条曲线代表一个传感器的响应值,即水蜜桃的芳香成分通过传感器通道时,电阻比(G/G_0)随检测时间的变化情况。

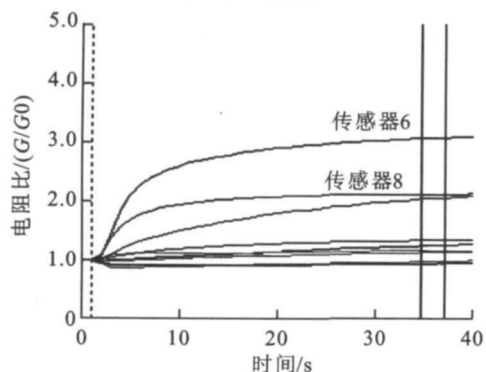


图1 传感器对水蜜桃芳香物的响应图

Fig.1 The response graph of sensors to jacy peaches aroma

从图1可知,刚开始时相对电阻比较低,随着芳香气体的不断吸入并在传感器表面富集,该比值迅速增大并达到最大值,随后逐渐趋于平缓,达到稳定的状态。样品在35~37s之间信号曲线较为平稳,本文用稳定状态下35~37s处的信号作为分析的时间点。由图1看出,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,其中传感器6和8较其他传感器有更高的相对电阻比值。这表明利用电子鼻PEN3系统检测水蜜桃的香气成分是可行的。

3.2 用PCA方法分析不同储藏时间的水蜜桃

成熟水蜜桃在储藏过程中电子鼻检测的经对数优化的PCA分析图见图2。

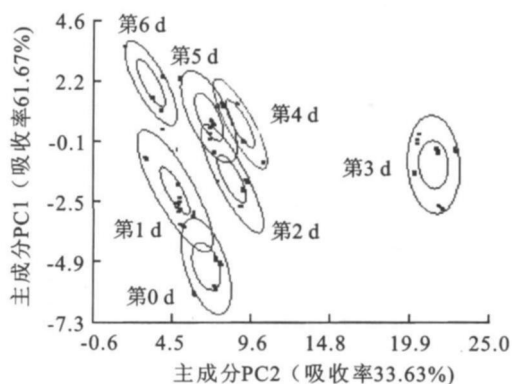


图2 成熟水蜜桃在储藏期间的PCA分析图

Fig.2 PCA score plot of mature jacy peaches in shelf life

图2中每个椭圆区域代表同一储藏时间水蜜桃的数据采集点。从图中可以看出第1主成分贡献率为61.67%,第2主成分贡献率为33.63%,总贡献率为95.30%。水蜜桃不同储藏时间的区域有一定交叉,这表明单独采用PCA方法不能将不同储藏时间的水蜜桃完全区分开,也不能很好的反映储藏期间水蜜桃的品质变化趋势。

3.3 用LDA方法分析不同储藏时间的水蜜桃

LDA分析方法注重所采集的水蜜桃芳香成分响应值在空间中的分布状态及彼此之间的距离分析,即水蜜桃芳香速率变化分析见图3。

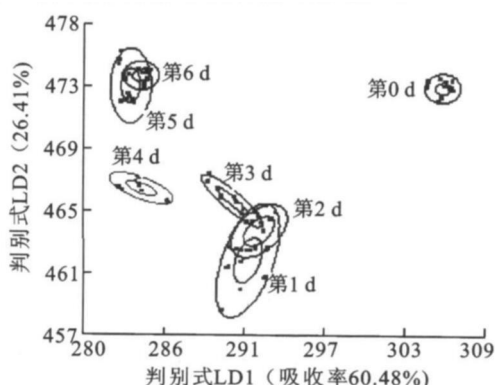


图3 成熟水蜜桃在储藏期间的LDA分析图

Fig.3 LDA score plot of mature jacy peaches in shelf life

从LDA分析图可以看出,两判别式的总贡献率为86.89%,判别式LD1和判别式LD2的贡献率

分别为 60.48% 和 26.41%。图中显示水蜜桃的芳香速率变化呈波浪形,呈现三个明显的聚类区域。从第 0 d 到第 1 d 速率(距离)变化较大,但从第 1 d 到第 3 d 的过程中速率变化明显变小,即 1~3 d 气味有一定停顿,说明存放 1、2、3 d 的样品气味变化不大;而第 4 d 时速率又出现较大的变化;第 4 d 到第 6 d 的速率变化又明显变小,第 5 d 和第 6 d 基本重合在一起。第 0 d、第 1~3 d 与第 4~6 d 之间可以较好地进行区分。

图 3 所示这种变化从生理角度看主要由呼吸作用引起。水蜜桃属于典型的呼吸跃变型果实,成熟期的水蜜桃跃变发生在母体植株上,其最佳品质在果树上形成。采收后的水蜜桃在常温下呼吸速率与后熟软化很快,所以从第 0 d 到第 1 d 果实内部芳香成分含量改变很大;随着储藏时间的延长,呼吸变慢,分解与合成速率降低,芳香成分变化变小,第 1~3 d 这一阶段的水蜜桃可食用价值还较高;随着储藏时间的进一步延长,水蜜桃进入衰老期,其内部芳香成分又发生很大变化,到第 5~6 d 的水蜜桃虽然没有发生腐烂,但已经失去了食用价值。

3.4 第一主成分的 LDA 分析

用 LDA 分析法对水蜜桃挥发性气体中的第 1 主成分进行分析,结果见图 4。

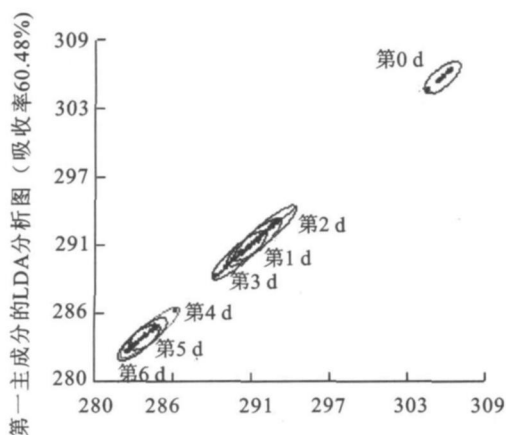


图 4 水蜜桃在储藏期第一主成份的 LDA 分析图

Fig. 4 LDA score plot of the main component 1 of juicy peaches in shelf life

由图 4 看出,第 1 主成份的响应值明显呈现 3 个阶段,且随着储藏时间的延长,其响应值逐渐减少。第 0~6 d 的水蜜桃第 1 主成份响应值与储藏时间存在一定线性关系。

3.5 Loadings 分析

利用 Loadings 分析可以帮助区分当前模式下传感器的相对重要性,传感器贡献率越高,则该传

感器的识别能力越强见图 5。

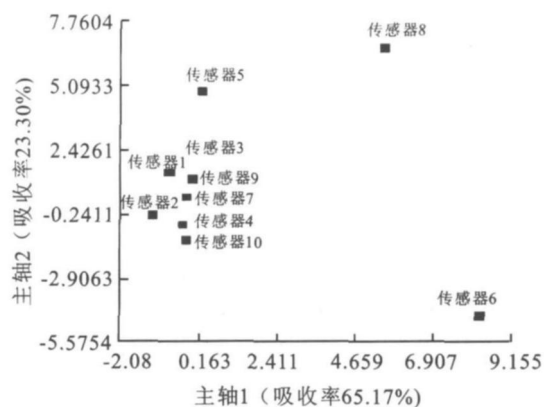


图 5 水蜜桃的 Loading 分析

Fig. 5 Loading analysis for the juicy peaches

上图为水蜜桃的 Loading 传感器贡献率分析图,从图中可以看出 PEN3 电子鼻 10 个传感器,基本上对水蜜桃的挥发性物质都有响应,其中传感器 6 对第 1 主成分贡献率最大,传感器 8 对第 2 主成分贡献率最大,传感器 10、4、2、7、9、1、3、5 对第 1 主成份的贡献率相似且都较小,而对第 2 主成份的贡献率依次递增。由表 1 可知,传感器 6 (W1S) 主要对甲烷类物质最为灵敏,传感器 8 (W2S) 对乙醇类物质最为灵敏传感器 5 (W5C)、3 (W3C)、1 (W1C)、9 (W2W) 均对芳香成分灵敏。因此,综合分析得出水蜜桃的挥发性气体中主要含有烷烃、乙醇类和芳香型化合物。

4 结 语

应用电子鼻 PEN3 系统对水蜜桃芳香成分检测试验表明,检测样品在 35~37 s 间采集到的数据较稳定,且有较好的灵敏度;利用该仪器较好地能够对不同储藏时间的水蜜桃进行区分。采用电子鼻系统中的 LDA (线性判别法) 比 PCA (主成份分析法) 更能准确判别出不同储藏时间的水蜜桃,并能正确反映水蜜桃在储藏期间的生理和品质变化过程,第 1 主成份响应值与储藏时间存在一定线性关系。利用 Loading 分析得出,10 个传感器对水蜜桃的挥发性物质均有响应,其中传感器 6 对第一主成分贡献率最大,传感器 8 对第 2 主成分贡献率最大,表明水蜜桃的挥发性气体中主要含有烷烃、乙醇类和芳香型化合物。电子鼻作为一个方向性的指导,可与气相和质谱仪联用针对烷烃、醇类物质和芳香型化合物进行具体的成分分析,为水蜜桃挥发性物质的检测提供重要的科学依据。本研究可为后续利用电子鼻对水蜜桃保鲜过程中品质评价

的进一步研究奠定基础。

参考文献(References):

- [1] 罗云波,蔡同一. 园艺产品储藏加工学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2001, 8: 1- 214.
- [2] 张显久,李玉超,周凤,等. 无锡水蜜桃常温保鲜的初步研究[J]. 江苏农业科学, 2005, 2: 109- 110.
ZHANG Xian-jiu, LI Yu-chao, ZHOU Feng, et al. A priliminary study on keeping honey peach fresh at room temperature [J]. **Jiangsu Agricultural Sciences**, 2005, 2: 109- 110. (in Chinese)
- [3] 杨寿清. 无锡水蜜桃常温保鲜初步研究[J]. 无锡轻工大学学报, 1997, 3: 37- 41.
YANG Shou-qing. A priliminary study on keeping honey peach fresh at room temperature[J]. **Journal of Wuxi University of Light Industry**, 1997, 3: 37- 41. (in Chinese)
- [4] Christensen CM. Effects of color on aroma, flavor and texture judgements of foods[J]. **Food Sci**, 1983, 48: 787- 790.
- [5] Povey M JW. Ultrasonics in food engineering Part II: Applications[J]. **Journal of Food Engineering**, 1989, 9: 1- 20.
- [6] Stijn Saevels, Jeroen Lammertyn, Amalia Z Berna, et al. An electronic nose and a mass spectrometry-based electronic nose for assessing apple quality during shelf life[J]. **Postharvest Biology and Technology**, 2004, 31: 9- 19.
- [7] Corrado Di Natale. Antonella Macagnano, Eugenio Martinelli, et al. The evaluation of quality of post-harvest oranges and apples by means of an electronic nose[J]. **Sensors and Actuators B**, 2001, 78: 26- 31.
- [8] Brezmes J, Llobet E, Vilanova X, et al. Fruit ripeness monitoring using an electronic nose[J]. **Sensors and Actuators B**, 2000, 69: 223- 229.
- [9] Corrado Di Natale, Manuela Zude-Sasse, Antonella Macagnano, et al. Outer product analysis of electronic nose and visible spectra: Application to the measurement of peaches fruit characteristics[J]. **Analytica Chimica Acta**, 2002, 459: 107- 117.
- [10] Simona B, Susanna B, Anna S, et al. Electronic nose as a non-destructive tool to characterise peaches cultivars and to monitor their ripening stage during shelf-life[J]. **Postharvest Biology and Technology**, 2008, 47: 181- 188.
- [11] Corrado Di Natale. Antonella Macagnano, Eugenio Martinelli, et al. Electronic nose based investigation of the sensorial properties of peaches and nectarines[J]. **Sensors and Actuators B**, 2001, 77: 561- 566.
- [12] 周亦斌, 王 俊. 基于电子鼻的番茄成熟度及储藏时间评价的研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(4): 113- 118.
ZHOU Yi-bing, WANG Jun. Evaluation of maturity and shelf life of tomato using an electronic nose[J]. **Transactions of The Chinese Society of Agricultural Engineering**, 2005, 21(4): 113- 118. (in Chinese)
- [13] 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.
HU Gu-xian, WANG Jun, HAI Zhen. Electronic nose monitoring the oranges stored for different times[J]. **Acta Agriculturae Zhejiangensis**, 2006, 18(6): 458- 461. (in Chinese)
- [14] Shaller E, Bosset JO, Escher F. Electronic nose and their application to food[J]. **Lebensm Issu Technol**, 1998, 31, 305- 316.

(责任编辑: 杨萌)